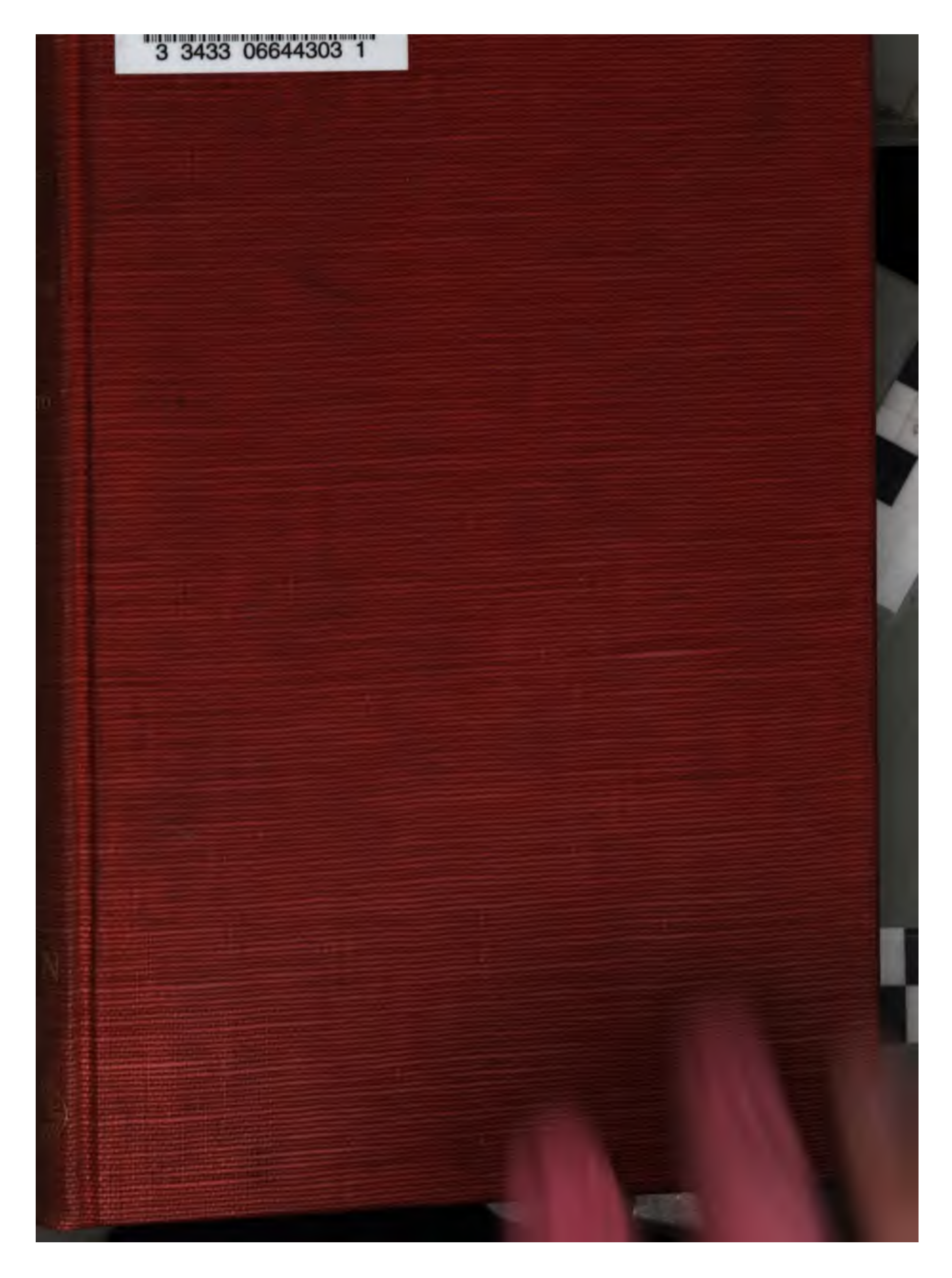




PDN

SAN Rub



PRINCIPES

DE

THERMODYNAMIQUE

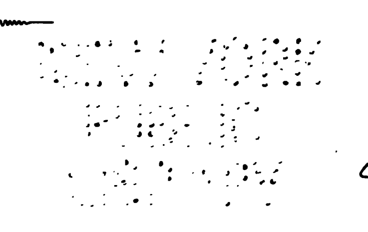
PRINCIPES

DE

THERMODYNAMIQUE,

PAR

PAUL de SAINT-ROBERT

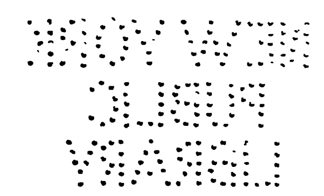


TURIN.

IMPRIMERIE DE J. CASSONE ET Cie, ÉDITEURS.

Rue Saint-François-de-Paule, 6.

1865.



PRÉFACE

—

Newton écrivait en 1686, dans sa préface aux *Principes mathématiques de la philosophie naturelle:* « Utinam cætera naturæ « phænomena ex principiis mechanicis eodem « argumentandi genere derivare liceret. » Ce vœu, en ce qui concerne la théorie de la chaleur, a été partiellement rempli de nos jours. Grâce à l'idée heureuse émise pour la première fois en 1842 par M. Mayer sur l'équivalence de la chaleur et du travail mécanique, grâce aux réflexions antérieures très-ingénieuses de Sadi Carnot *sur la puissance motrice du feu et sur les*

machines propres à développer cette puissance, publiées en 1824, grâce aux expériences célèbres de M. Joule, grâce enfin aux développements mathématiques de MM. W. Thomson, Rankine, Clausius, etc., une nouvelle science a surgi qui vient jeter un pont entre la mécanique d'une part et la physique et la chimie de l'autre, science d'une haute portée philosophique et pratique : car c'est elle qui nous permettra un jour de pénétrer le mystère de la constitution intérieure des corps, et qui nous permet dès aujourd'hui de nous former une idée nette des machines thermiques.

Les principes de la nouvelle théorie de la chaleur, bien que formulés depuis plus d'une douzaine d'années par l'œuvre principalement de MM. W. Thomson, Rankine et Clausius, sont encore assez peu répandus. Il existe même des savants qui les regardent avec une certaine défiance. Cependant, excepté les mathématiques pures, il est peu de sciences qui soient assises sur des bases plus solides.

Ayant consacré quelque temps à étudier les publications qui s'y rapportent et qui sont éparses dans les divers recueils scientifiques, la plupart anglais et allemands, j'ai pensé que je ferais peut-être un travail utile en

réunissant en un petit volume les éléments de cette science nouvelle. C'est une œuvre de concentration et de simplification que j'ai tentée.

Si elle peut contribuer à la diffusion d'une science devenue désormais indispensable aux ingénieurs, aux physiciens et aux chimistes, je m'applaudirai de l'avoir entreprise.

Ce travail est divisé en huit chapitres : les quatre premiers sont destinés à l'exposition des principes ; les chapitres suivants renferment leur application à l'expansion des corps accompagnée ou non de travail mécanique extérieur, à l'écoulement des fluides, au mouvement des projectiles dans les armes à feu, aux machines thermiques.

Dans la rédaction de plusieurs parties, j'ai pu m'aider des ouvrages de MM. Turazza, Hirn, Verdet, Combes, auxquels j'ai fait des emprunts. Pour ce qui concerne le mouvement des projectiles, j'ai été réduit à mes seules ressources. En 1860 l'Académie des sciences de Bruxelles proposa, comme sujet de prix, la question suivante : « On demande si le principe de Joule « est applicable aux effets de la poudre dans « les bouches à feu. Dans la négative ou dans « l'affirmative, déterminer les conditions des « mouvements des gaz produits par la défla-

« gration de la poudre dans l'âme des bouches « à feu et, subsidiairement, dans d'autres cir- « constances. » Mais il paraît que ce concours n'a pas eu de résultat.

La détermination du mouvement des gaz de la poudre dans les bouches à feu, même en n'ayant point égard à la chaleur disparue pendant le phénomène, est une question très-ardue sur laquelle se sont exercés les géomètres les plus illustres, tels qu'Euler et Lagrange, et de savants artilleurs, parmi lesquels il me suffira de citer M. le général Piobert. Depuis que de nouvelles idées sur la chaleur ont été introduites dans la science, c'est une question à reprendre.

Je sens tout ce que peut avoir d'imparfait la solution que j'en donne dans le chapitre VII. Ceux qui connaissent les difficultés dont elle est hérissée, l'accueilleront, je l'espère, avec indulgence.

Turin, avril 1865.

PAUL de SAINT-ROBERT.

PRINCIPES DE THERMODYNAMIQUE

CHAPITRE I.

INTRODUCTION.

1. La nature intime de la chaleur ne nous est point connue; autrefois on y voyait un fluide matériel, impondérable, susceptible de se combiner avec la substance des corps; aujourd'hui on y voit l'effet d'un simple mouvement des particules des corps.

Ces hypothèses ou d'autres qu'on pourrait former sur la nature de la chaleur, ne sont point nécessaires pour en établir la théorie. L'examen attentif des faits que l'observation et l'expérience nous fournissent, aidé du puissant instrument de l'analyse mathématique, suffit pour établir les lois auxquelles ses effets sont assujettis, sans invoquer aucune hypothèse sur sa nature intime.

Nous regarderons donc la chaleur comme un principe dont nous ignorons la nature et nous ne nous occuperons que de ses effets.

2. Les effets principaux de la chaleur sont de deux ordres: les premiers consistent dans son passage d'un corps aux autres corps, à distance ou au contact, et d'une partie aux autres parties du même corps; les seconds se rapportent aux mouvements produits et aux obstacles surmontés par son action.

La théorie de la chaleur comprend donc deux parties: l'une relative aux lois de sa communication de proche en proche dans l'intérieur des corps et à distance entre des corps différents; l'autre qui concerne la détermination des effets mécaniques produits par la chaleur dans les corps.

La première partie a été traitée par Fourier (1), par Poisson (2), par Lamé (3) sous le titre de *Théorie analytique de la chaleur*. La seconde n'a été traitée que dans ces derniers temps et a reçu le nom de *Théorie dynamique* ou *mécanique de la chaleur*, ou plus brièvement de *Thermodynamique*.

On pourrait appeler la première, *Théorie de la propagation de la chaleur*, et la seconde, *Théorie de la transformation de la chaleur*: car nous verrons, par la suite, que dans tous les effets mécaniques de la chaleur, il y a toujours conversion de chaleur en travail mécanique, et *vice versa* de travail en chaleur.

(1) Fourier (Joseph) né en 1768 à Auxerre, mort en 1830.
(2) Poisson (Siméon Denis) né en 1781 à Pithiviers, mort en 1840.
(3) Lamé (Gabriel) né en 1795 à Tours.

Nous nous en tiendrons à la dénomination de *Thermodynamique*, en la définissant — la science qui traite des effets mécaniques dus à la chaleur, et de la chaleur produite par les agents mécaniques.

Ses principaux fondateurs sont : Sadi Carnot [1] (1824), et MM. Mayer [2] (1842), Joule [3] (1843), Thomson [4], Rankine [5], Clausius [6], etc. (Voyez la liste des principaux ouvrages qui ont paru sur la Thermodynamique).

3. La température est un effet de la chaleur indiqué par l'accroissement du volume d'un corps déterminé. Nous supposerons que ce corps soit l'air, et que l'unité de température soit la centième partie de l'accroissement d'un volume d'air, maintenu toujours sous la même pression, en passant du terme de la glace fondante à celui de l'ébullition de l'eau sous la pression barométrique ordinaire de $0^m,76$. De sorte que la température d'un corps sera le nombre de degrés que marquera un thermomètre à air mis en contact du corps, lorsque l'équilibre calorifique sera établi

(1) Carnot (Sadi), fils du célèbre Carnot, né en 1796 à Paris, capitaine du génie, décédé en 1832.

(2) Mayer (Jules Robert), né en 1814 à Heilbronn, médecin.

(3) Joule (James Prescott), né en 1818 à Manchester.

(4) Thomson (William), professeur à Glasgow.

(5) Rankine (William John Macquorn), né en 1820 à Edimbourg, ingénieur civil à Glasgow.

(6) Clausius (Rodolphe Jules Emmanuel), né en 1822 à Cöslin, Poméranie, professeur à Zurich.

entre les deux corps, ce qui aura lieu lorsque le thermomètre sera devenu stationnaire.

Pour que le thermomètre marque exactement la température d'un corps, il faut que, pendant toute la durée de son contact avec celui-ci, la quantité de chaleur qu'il lui enlève ou qu'il lui communique soit insensible; ce qui exigerait que cet instrument eût une masse infiniment petite en comparaison de celle du corps. On peut imaginer que pendant toute la durée du contact, la chaleur de toutes les parties du corps soit entretenue, par un moyen quelconque, dans un état permanent, et alors la température sera celle qu'indiquera le thermomètre, quelles que soient la masse de cet instrument et la durée de l'expérience.

Tout corps peut servir de thermomètre et indiquer par sa dilatation la température; mais comme tous les corps ne suivent pas la même loi par rapport à leur dilatation, on devra, afin que les thermomètres soient comparables, graduer le thermomètre, formé de la substance spéciale qu'on emploie, en le comparant avec un thermomètre à air. On aura de cette manière un thermomètre à divisions inégales en longueur. Ou bien, si l'on retient les divisions égales, on devra comparer l'instrument qu'on emploie avec un thermomètre à air, et construire une table qui donnera les corrections à faire pour ramener ses indications à celles du thermomètre à air.

Dans les températures ordinaires, la marche du thermomètre à mercure est à peu près la même que celle du thermomètre à air; mais ces deux instruments s'écartent l'un de l'autre dans les hautes températures, l'appareil à mercure étant en avance sur l'instrument à air.

Les variations de chaleur dans un corps peuvent être indiquées par un autre phénomène. Au lieu d'entretenir constante la pression de l'air dont le thermomètre est formé et d'observer son accroissement de volume, on pourrait observer l'accroissement de force élastique de l'air en ne lui permettant point de changer de volume. On prendrait alors pour degré de température le centième de l'accroissement qu'éprouve la force élastique de l'air mis successivement en contact parfait avec la glace fondante et avec les vapeurs qui se dégagent de l'eau bouillante sous la pression atmosphérique ordinaire de $0^m, 76$.

L'expérience prouve que les indications d'un pareil thermomètre fondé sur l'accroissement d'élasticité de l'air à volume constant, s'accordent avec celles du thermomètre ordinaire, fondé sur l'accroissement de volume à pression constante.

4. Le thermomètre ne nous apprend rien sur la quantité de chaleur absorbée ou rejetée par un corps qui se chauffe ou se refroidit: il nous définit seulement l'état calorifique d'un corps. Cependant on conçoit que la chaleur, comme toutes les autres quantités, soit susceptible d'être représentée par des nombres.

Il est évident, par exemple, que la chaleur développée par la combustion de 1 kilogr. de charbon est la moitié de celle dégagée par 2 kilogr., et le tiers de celle produite par 3 kilogr., etc. Donc des quantités de chaleur peuvent être inégales et se comparer entre elles, comme les quantités de toute autre nature qu'on soumet au calcul.

Le moyen le plus direct de découvrir ces rapports consiste à employer la chaleur qu'on veut mesurer à produire un même effet toujours identique, dont la répétition puisse lui servir de mesure.

L'effet qu'on a choisi est l'élévation de température de 1 degré, à partir de la glace fondante, de 1 kilogramme d'eau. Une quantité double ou triple d'eau exigera évidemment une quantité double ou triple de chaleur pour passer de la température de la glace fondante à 1 degré au-dessus ; de sorte qu'on évaluera la proportion de la chaleur, qu'on ne peut voir, par la quantité d'eau qu'on peut peser.

Nous prendrons donc pour unité de chaleur la quantité inconnue de ce principe, qui est nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 kilogramme d'eau à partir de la glace fondante. Cette quantité a reçu le nom de *calorie.*

Ainsi la quantité de chaleur exprimée par un nombre Q contient un nombre Q de fois la quantité nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 kilogr. d'eau, pris à la température de la glace fondante.

Quand on dit que la glace exige 79 calories pour se fondre, il faut entendre par là que la chaleur nécessaire pour fondre 1 kilogr. de glace est égale à celle qu'il faudrait communiquer à 79 kilogr. d'eau, à la température de la glace fondante, pour en élever la température de 1 degré.

5. Tous les corps de la nature, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux, varient de volume par des changements dans leur température et leur pression. Il doit donc exister entre le volume v, la température t, et la pression p, une relation telle que deux de ces quantités étant déterminées, l'autre s'ensuive; si l'on prend deux d'entre elles, par exemple, v et t, comme variables indépendantes, l'autre p pourra être considérée comme fonction de celles-ci. De sorte qu'on pourra poser

$$p = f(v, t).$$

Cette équation pourra être appelée l'équation de dilatabilité et d'élasticité du corps, et elle constituera son caractère spécifique.

Des expériences directes sur l'élasticité et sur la dilatabilité des corps peuvent faire connaître la nature de la fonction f. La connaissance de cette fonction nous est acquise pour les gaz et pour les vapeurs.

6. La loi de Mariotte, combinée avec celle de Gay-Lussac, conduit à la relation existante entre p, v, t dans les gaz permanents.

La loi de Mariotte établit que pour un gaz qui reste à la même température, le volume varie en raison inverse de la pression.

D'après cela, soit v le volume en mètres cubes de 1 kilogr. d'un gaz quelconque, p sa force élastique, mesurée par la pression en kilogr. exercée sur un mètre carré. La température restant la même, désignons par v', p' ce que deviendront le volume et la pression dans un autre état du même poids de gaz; nous aurons

$$\frac{v}{v'} = \frac{p'}{p} \text{ ou } p\,v = p'\,v'.$$

La loi de Gay-Lussac établit que, la pression restant la même, lorsque la température varie, le volume prend des accroissements égaux pour des augmentations égales de température. Ainsi v_0 étant le volume au point de départ de la graduation de l'échelle thermométrique, on a

$$v = v_0\,(1 + \alpha\,t)$$

où α désigne le coefficient de dilatation qui dépend du point de départ et de l'échelle thermométrique.

En combinant les deux lois précédentes on trouve la relation entre p, v, t. Soient p', v', t' ce que deviennent ces trois quantités dans un autre état du même gaz. Imaginons un état intermédiaire dans lequel le volume v_1 réponde à la première température t et à la seconde pression p'.

La loi de Mariotte donne, à cause de la température commune,

$$\frac{v}{v_1} = \frac{p'}{p};$$

et la loi de Gay-Lussac, à cause de la pression commune,

$$v_1 = v_0 (1 + \alpha t)$$

et

$$v' = v_0 (1 + \alpha t')$$

où v_0 représente le volume du gaz à la température zéro et à la pression p'. On tire de là

$$\frac{v_1}{v'} = \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'}.$$

En multipliant par la valeur de $\frac{v}{v_1}$, on conclut

$$\frac{v}{v'} = \frac{p'}{p} \cdot \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'},$$

ou bien

$$\frac{p v}{1 + \alpha t} = \frac{p' v'}{1 + \alpha t'}.$$

Il en résulte que la quantité

$$\frac{p v}{1 + \alpha t}$$

est une constante, tant qu'il s'agit d'une même nature de gaz. Nous pourrons donc poser, en faisant $\frac{1}{\alpha} = a$, l'équation

$$p v = R (a + t),$$

en nous rappelant que la constante R varie quand on passe d'un gaz à un autre de nature différente.

Pour déterminer cette constante, une seule expérience suffit pour chaque espèce de gaz. On a trouvé, par exemple, que le rapport du poids du mercure à celui de l'air, à la température de la glace fondante, sous la pression de $0^m,76$, à 45° de latitude et au niveau de la mer, est 10517,3.

Si nous désignons par P le poids du mètre cube de mercure, par Π le poids du mètre cube d'air, nous aurons

$$p = 0,76.P,$$

$$v = \frac{1}{\Pi};$$

donc

$$pv = 0,76.\frac{P}{\Pi} = 0.76 \times 10517,3$$

En adoptant pour point de départ de l'échelle thermométrique le point de la glace fondante, on a

$$\alpha = \frac{1}{274}$$

d'où

$$a = 274.$$

Par conséquent, on aura, pour l'air atmosphérique,

$$R = \frac{p\,v}{a} = \frac{0,76.\ 10517,3}{274} = 29,172.$$

Pour un autre gaz la valeur de R sera réciproque à sa pesanteur spécifique.

Dans la formule

$$p v = R (274 + t)$$

$274 + t$ est la température comptée à partir d'un point qui se trouve à 274 degrés au-dessous du point de la congélation de l'eau. Si nous convenons de prendre ce point pour le zéro de l'échelle thermométrique, nous aurons simplement

$$p v = R t.$$

C'est sous cette forme que nous emploierons toujours l'équation de dilatabilité et d'élasticité des gaz, en nous rappelant que la température est comptée à partir d'un point au-dessous de la fusion de la glace d'un nombre de degrés égal à la valeur réciproque du coefficient de dilatation. Pour distinguer la température ainsi définie de la température ordinaire qui part de la glace fondante, on l'appelle *température absolue*, et son point de départ *zéro absolu*.

Nous verrons plus loin la raison de ces dénominations. Pour le moment nous ne les adopterons que comme une simplification dans l'écriture des formules.

7. La relation entre la pression d'un corps, son volume et sa température prend une forme toute particulière au moment où le corps change d'état, soit qu'il passe de l'état liquide à l'état de vapeur, soit qu'il passe de l'état solide à l'état liquide.

Nous allons entrer dans quelques détails à cet égard, en commençant par le passage de l'état liquide à l'état de vapeur.

Soit un vase rempli d'un kilogramme d'eau ou de tout autre liquide dont on puisse faire varier la capacité; par exemple, un cylindre dans lequel se meut un piston, joignant hermétiquement les parois et qui est primitivement appliqué sur la surface liquide.

Tout l'ensemble étant à une température déterminée, et que nous supposons entretenue constante par une source indéfinie de chaleur, si l'on augmente la capacité du vase en élevant le piston, une partie du liquide se réduira en vapeur qui remplira l'espace laissé libre par le déplacement du piston et exercera sur les parois une certaine pression.

À mesure que le piston s'élèvera, de nouvelles portions du liquide se vaporiseront, mais la pression demeurera constante, tant qu'il restera quelque partie du liquide dans le vase.

Si l'on diminue la capacité du vase par l'abaissement du piston, une partie de la vapeur se liquéfie; mais celle qui remplit l'espace libre au-dessous du piston conserve invariablement la même pression.

Nous supposons, bien entendu, que, pendant ces changements de volume, la température de tout l'ensemble est maintenue absolument invariable au moyen d'additions ou de soustractions de cha-

leur empruntée ou cédée à la source extérieure de chaleur.

A partir du moment où tout le liquide est réduit en vapeur, si l'on continue à augmenter l'espace, la température étant toujours maintenue constante, aucune portion nouvelle de vapeur ne pouvant plus s'ajouter à celle qui est déjà formée, celle-ci se dilatera et sa pression diminuera en même temps que sa densité.

Ainsi la force élastique de la vapeur est indépendante du volume tant que la vapeur est en contact avec le liquide. Mais à partir du moment où le liquide est vaporisé entièrement la force élastique varie avec le volume.

Si nous répétons les mêmes opérations à diverses températures maintenues constantes pendant chaque épreuve, nous trouvons dans chaque cas que la vapeur prend une pression constante, qui est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

Il en résulte que la vapeur au contact du liquide dont elle émane, à une température donnée t entretenue constante, possède une force élastique et exerce une pression p dépendant uniquement de cette température ; de sorte que nous aurons

$$p = F(t).$$

De même le poids spécifique de la vapeur ne dépend que de la température, de sorte qu'en

désignant par ϖ ce poids spécifique, nous aurons une relation

$$\varpi = \varphi(t).$$

Cette pression et ce poids spécifique sont les plus grands sous lesquels la vapeur puisse exister à la température fixe t: car toute tentative d'augmenter la pression ou de réduire le volume n'a d'autre résultat que la liquéfaction de la vapeur. Cette pression est en outre la plus petite sous laquelle la substance puisse exister à l'état liquide à la température donnée, car une réduction de pression aurait pour résultat de faire passer la totalité du liquide à l'état de vapeur.

Lorsque la vapeur emprisonnée dans le vase n'est pas en contact avec le liquide qui lui a donné naissance, en faisant varier son volume, on fait aussi varier sa pression. Dans ce cas on a une relation.

$$p = f(v, t)$$

entre les trois quantités p, v et t, sur laquelle nous ne possédons pas de notions expérimentales précises, mais qui ne s'écarte pas beaucoup de celle qui convient aux gaz, du moins quand la vapeur n'est pas trop près du terme de sa liquéfaction.

Pour distinguer les deux états sous lesquels la vapeur se présente, on donne le nom de vapeur *saturée* ou à l'état de *saturation* ou encore *au maximum de tension* à la vapeur qui possède

la plus grande force élastique et la plus grande densité qu'elle puisse avoir à la température à laquelle elle est exposée, et l'on donne le nom de vapeur *surchauffée* à celle qui a une force élastique inférieure à son *maximum*.

Il y a deux moyens d'amener à l'état de saturation une vapeur surchauffée : 1° en la comprimant, à température constante, car alors la tension augmente jusqu'à devenir égale à la force élastique *maximum*, ce qui arrive au moment où la vapeur va commencer à se liquéfier ; 2° en diminuant sa température sans changer sa pression, car il arrivera un moment où la vapeur commencera à se liquéfier ; à ce moment précis la vapeur aura la plus grande pression et la plus grande densité compatibles avec la température ; en continuant à diminuer la température la pression ne pourra plus rester invariable. Il en résulte que la vapeur surchauffée peut toujours être considérée comme provenant de l'échauffement de la vapeur saturée à une température moindre et sous la même pression, qui se serait dilatée en même temps qu'elle recevait de la chaleur. C'est ce qui justifie sa dénomination.

La relation qui existe entre la température et la pression des vapeurs saturées de différentes substances a été le sujet de plusieurs séries d'expériences, dont les plus récentes et les meilleures sont celles de M. Regnault, qui a donné des tables numériques des forces élastiques de la vapeur

d'eau et d'autres liquides pour différentes températures. M. Rankine a proposé pour représenter les observations de M. Regnault la formule

$$\log p = A - \frac{B}{t} - \frac{C}{t^2},$$

où p est la force élastique de la vapeur, t la température absolue, A, B, C trois constantes à déterminer pour chaque substance. Le logarithme est vulgaire.

La formule inverse pour calculer la température absolue, la pression étant donnée, est

$$t = \frac{1}{\sqrt{\frac{A - \log p}{C} + \frac{B^2}{4C^2}} - \frac{B}{2C}}.$$

Les constantes ont les valeurs suivantes, les pressions étant en kilogrammes sur le mètre carré, et les températures en degrés centigrades.

FLUIDE	A	$\log B$	$\log C$	$\frac{B}{2C}$	$\frac{B^2}{4C^2}$
Eau	8.9477	3.1811430	5.0881857	0.0061934	0.000038358
Alcool	8.6593	3.0570610	5.2426805	0.0032610	0.000010634
Éther	8.2618	3.0596504	4.7065130	0.011275	0.00012712
Sulfure de Carbone .	8.0324	3.0520049	4.7078426	0.011044	0.00012197
Mercure.	8.6577	3.4675637			

8. Le passage des corps de l'état solide à l'état liquide donne lieu à des phénomènes analogues à ceux de la vaporisation.

Lorsqu'on fait fondre un corps, en l'exposant à la chaleur, on observe toujours que la température demeure invariable depuis le moment où la fusion commence jusqu'à celui où elle est complète.

Nous devons en conclure que la température est indépendante du volume et qu'elle est fonction de la pression seule, tant qu'il existe simultanément du liquide et du solide qui lui a donné naissance.

Nous pourrions donc, tout aussi bien que pour la vapeur, distinguer un liquide *saturé* et un liquide *surchauffé*. Le liquide saturé est celui qui, sous une même pression, se solidifie partiellement, par suite de la moindre soustraction de chaleur ; sous la pression d'une atmosphère, par exemple, l'eau est saturée à 0°. Le liquide surchauffé, au contraire, est celui auquel, sous une pression constante, il faut soustraire d'abord une certaine quantité de chaleur, avant qu'il ne commence à se solidifier : l'eau, qui, sous une atmosphère de pression, possède une température supérieure à 0°, est donc toujours surchauffée.

Pour chaque pression à laquelle un liquide est soumis, il existe une température de saturation, ou, comme on dit ordinairement, une température de fusion particulière.

Ainsi que pour les vapeurs, il existe entre la pression et la température de saturation ou de fusion une relation telle que

$$p = \mathfrak{F}(t)$$

différente pour chaque corps.

Au delà et en deçà du point de fusion, la pression ne sera plus indépendante du volume, et on aura, en général

$$p = f(v, t)$$

9. De tout ce que nous venons de dire, il résulte que, dans chaque corps de la nature, il existe une relation

$$p = f(v, t)$$

entre le volume v, la température t et la pression p, relation qui se réduit à

$$p = \mathfrak{F}(t) \text{ ou à } p = F(t)$$

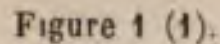
à l'instant où le corps change d'état, qu'il passe de l'état solide à l'état liquide, ou de celui-ci à l'état de vapeur, cette seconde équation ayant lieu entre les valeurs de v correspondantes au commencement et à la fin du changement d'état.

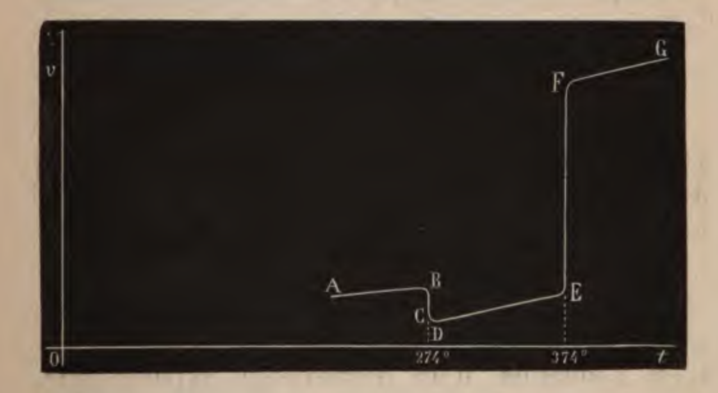
Afin de se former une idée claire de la marche de la fonction

$$p = f(v, t),$$

il est convenable de considérer la surface courbe

qu'elle représente. Pour fixer les idées, prenons pour exemple l'eau, corps qu'on connaît le mieux; portons sur un axe 0 t les températures (fig. 1), et sur un axe 0 v les volumes correspondants de 1 kilogr. d'eau, sous la pression de 0^m, 76 de mercure. Au-dessous du point de fusion, la relation entre le volume et la température est figurée par une ligne qui diffère très-peu d'une droite; à 274° la courbe devient verticale; après que tout le kilogr. de glace est fondu, la courbe s'abaisse et atteint un minimum en D à 278°, après quoi elle remonte. Arrivé à 374° la courbe devient verticale entre les valeurs de v correspondantes aux volumes occupés par 1 kilogr. d'eau liquide et par 1 kilogr. de vapeur. Enfin à des températures plus élevées la courbe devient à peu près une droite.


Figure 1 (1).



(1) Cette figure n'est que démonstrative: une courbe, en proportions exactes, représentant la marche de la dilatation de l'eau, dans ses divers états, exigerait une feuille de dimensions énormes.

Pour une autre pression, c'est-à-dire pour une autre valeur de p, on aura une autre courbe analogue à la courbe $ABCDEFG$, seulement les deux parties verticales seront à une distance différente de l'origine: la partie EF s'éloignera de l'origine à mesure qu'on fera croître p, au-dessus d'une atmosphère, et la partie BC s'en approchera.

L'ensemble de toutes les courbes de niveau correspondantes aux diverses valeurs de p donnera la surface courbe qui est le lieu géométrique de l'équation de dilatabilité et d'élasticité de la substance.

On voit que la surface courbe est cylindrique dans les deux parties BC et EF. Les sections droites de ces deux surfaces cylindriques auront pour équations

$$p = \mathfrak{F}(t)\,,\ p = F(t).$$

Pour des valeurs très-grandes de t la vapeur se comporte comme un gaz, et alors son équation doit se réduire à la forme

$$pv = Rt.$$

C'est l'équation d'un paraboloïde hyperbolique. Donc la surface courbe qui représente la relation entre le volume, la pression et la température

doit se confondre pour des températures très-grandes avec un paraboloïde hyperbolique.

La pression d'un corps ne pouvant devenir négative, la surface dont il s'agit ne peut pas passer au delà du plan coordonné des tv correspondant à une pression nulle.

Tout porte à croire, comme nous le verrons par la suite, que pour tous les corps une pression nulle correspond à une température $t = 0°$, c'est-à-dire au point que nous avons nommé le zéro absolu.

Cela étant, la surface courbe, qui exprime la relation entre la pression, le volume et la température des corps, se termine au plan coordonné des tv, et le rencontre suivant l'axe $0v$.

Cette surface, bien que différente pour chaque corps de la nature, a cela de commun pour tous qu'elle est terminée d'un côté au plan coordonné des tv, et qu'elles s'étend de l'autre côté à l'infini, en se confondant avec un paraboloïde hyperbolique.

10. La considération du travail produit par l'expansion des corps sera fort souvent employée dans tout ce qui va suivre; il convient donc d'exposer ici la manière de l'évaluer.

Concevons qu'un corps de volume v, terminé par une surface quelconque, se dilate en exerçant par tous les points de celle-ci une pression normale égale. Désignons par da un élément de la surface à un instant quelconque; par p la

pression rapportée au mètre carré que ce même élément exerce; cette pression sur l'élément *da* sera

$$p\,da:$$

cette force *pda* agira au centre de gravité de la surface *da*, et dans la direction de la normale.

En représentant par *dr* la petite longueur interceptée sur cette normale, entre la surface qu'on considère à un certain instant et la surface considérée à l'instant suivant, l'élément de travail produit par la pression *pda*, pendant un temps infiniment petit, sera

$$pdadr\,;$$

cet élément ayant le signe plus, quand le déplacement *dr* se fait du dedans au dehors, et le signe moins dans le cas contraire.

Le travail total produit dans ce même temps infiniment petit pour toutes les pressions exercées sur la surface, sera l'intégrale de

$$pdadr$$

étendue à toute la surface. Comme nous admettons que la pression *p* est la même pour tous les points de la surface à un instant donné, ce travail a pour expression :

$$p\int dadr.$$

Si l'on conçoit des normales qui entourent l'élément *da*, la portion de volume comprise entre

les deux surfaces consécutives et la surface presque cylindrique formée par ces normales, aura pour expression à la limite, le produit

$$dadr\,;$$

ainsi

$$\int dadr$$

sera l'élément d'accroissement du volume total: on aura donc

$$\int dadr = dv\,,$$

l'élément *dadr* devant être pris négativement quand le déplacement *dr* se fait du dehors au dedans, en sens contraire de la pression.

Mais on a vu qu'il fallait prendre les signes de la même manière pour l'élément du travail; ainsi, en désignant par T ce travail, on a toujours, quel que soit le signe,

$$d\,T = p\,dv,$$

d'où

$$T = \int p\,dv\,;$$

résultat qui montre que le travail total, produit par l'expansion du corps, ne dépend ni de la forme de la surface ni de son mouvement dans l'espace;

il résulte seulement de la manière dont la pression varie avec le volume, et des valeurs de ce volume au commencement et à la fin du mouvement.

La pression p pourra être ou constante ou variable avec v; quoi qu'il en soit, le travail moteur produit ne dépendra que de la relation entre p et v, et de la première et de la dernière valeur de v.

Si p est constant, on a, en désignant par v_0 et v_1 la première et la dernière valeur de v,

$$T = p \int_{v_0}^{v_1} dv = p\,(v_1 - v_0).$$

CHAPITRE II.

PRINCIPES FONDAMENTAUX.

—

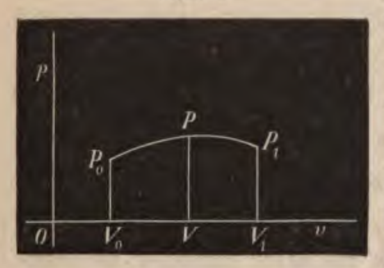
11. Nous appellerons *source de chaleur à une température donnée* un corps duquel on peut soutirer ou sur lequel on peut verser une quantité quelconque de chaleur sans lui faire changer de température, corps qui pourra, par son contact, porter à sa température un autre corps sur lequel on opère. C'est le cas des parois de la chaudière dans une machine à vapeur, ainsi que de son condenseur ou réfrigérant.

On peut concevoir que la source se maintienne d'elle-même à une température constante, quoique pouvant perdre ou acquérir certaines quantités de chaleur. Il suffit pour cela d'imaginer que la source

soit un mélange de vapeur et de liquide à la température de vaporisation, ou encore un mélange d'un liquide et du solide dont il provient à la température de fusion : car ces mélanges peuvent, comme on sait, fournir ou recevoir de la chaleur sans changer de température.

12. L'état d'un corps quelconque est parfaitement déterminé lorsqu'on connaît son volume v et la pression p qu'il exerce à sa surface. Traçons deux axes rectangulaires, et convenons de porter les volumes v comme abscisses, et les pressions p comme ordonnées ; il est clair que l'état du corps sera représenté par un point tel que P (fig. 2).

Figure 2



Une succession d'états divers infiniment voisins constituera une courbe telle que $P_0 P P_1$. Cette courbe exprimera la loi qu'ont pu suivre les valeurs simultanées du volume et de la pression entre un état initial (v_0, p_0) et un état final (v_1, p_1).

On conçoit que pour amener le corps de l'état initial P_0 à l'état final P_1, en lui faisant parcourir la courbe $P_0 \; P \; P_1$, on ait dû emprunter à des sources certaines quantités de chaleur et en verser d'autres quantités sur d'autres sources.

Le corps, pendant les changements graduels de volume qu'il a éprouvés en parcourant la courbe

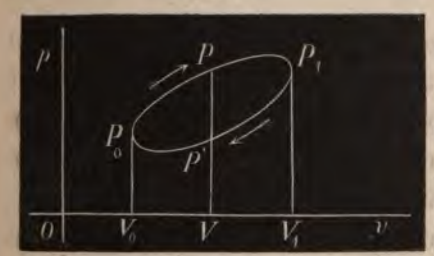
$P_0\ P\ P_1$, développera par sa dilatation un travail mécanique exprimé par l'aire $P_0\ V_0\ V_1\ P_1$ ou par l'intégrale

$$\int_{v_0}^{v_1} p\, dv.$$

Il est clair qu'on pourra ramener le corps de l'état exprimé par le point P_1 à l'état primitif exprimé par le point P_0, en le faisant rétrograder par le même chemin $P_1\ P\ P_0$ suivi au rebours ; il suffira pour cela de lui enlever en ordre inverse les quantités de chaleur qu'on lui a transmises successivement dans l'ordre direct. En revenant du point P_1 au point P_0, la contraction du corps donnera lieu à un travail mécanique négatif représenté par l'aire $P_1\ V_1\ V_0\ P_0$ prise négativement ou par l'intégrale

$$\int_{v_1}^{v_0} p\, dv.$$

Figure 3



Concevons maintenant entre deux états P_0, P_1 deux courbes différentes $P_0\ P\ P_1$, $P_0\ P'\ P_1$ (figure 3). Supposons que le corps soit amené de l'état P_0 à l'état P_1 par le chemin supé-

rieur $P_0\ P\ P_1$, avec une dépense de chaleur totale Q; puis, qu'il soit ramené de l'état P_1 à l'état primitif P_0, par le chemin inférieur $P_1\ P'\ P_0$, en restituant une quantité totale de chaleur Q'. En passant par la courbe supérieure le corps produira un travail mécanique, $V_0\ P_0\ P\ P_1\ V_1$; en revenant par la courbe inférieure il fournira un travail résistant ou négatif $V_0 P_0 P' P_1 V_1$. Ainsi le corps en parcourant le circuit fermé $P_0\ P\ P_1\ P'\ P_0$ aura produit un travail mécanique égal à l'aire de la surface fermée $P_0\ P\ P_1\ P'\ P_0$ et pris une quantité de chaleur égale à $Q - Q'$.

Il est impossible d'admettre que la quantité de chaleur Q que le corps a reçue d'abord en allant de P_0 à P_1 par P, soit égale ou inférieure à la quantité de chaleur Q' qu'il a abandonnée ou restituée en revenant de P_1 à P_0 en passant par P'; car une telle supposition impliquerait la conséquence absurde d'un développement spontané et gratuit de travail mécanique, sans aucune dépense de chaleur, ou la conséquence plus absurde encore d'une production gratuite et spontanée de travail mécanique et de chaleur tout à la fois. On a donc nécessairement

$$Q > Q'.$$

On pourrait objecter à ce raisonnement que les sources d'où l'on tire la quantité totale de chaleur Q, pendant le parcours supérieur $P_0\ P\ P_1$, sont à des températures plus élevées que les sources où l'on verse la quantité Q', pendant le parcours

faces consécutives et la surface presque
formée par ces normales, aura pour
la limite, le produit

$$dadr;$$

$$\int dadr$$

ent d'accroissement du volume total:
onc

$$\int dadr = dv,$$

dadr devant être pris négativement quand
ement *dr* se fait du dehors au dedans,
ontraire de la pression.

on a vu qu'il fallait prendre les signes de
manière pour l'élément du travail; ainsi,
ant par *T* ce travail, on a toujours, quel
le signe,

$$dT = p\,dv,$$

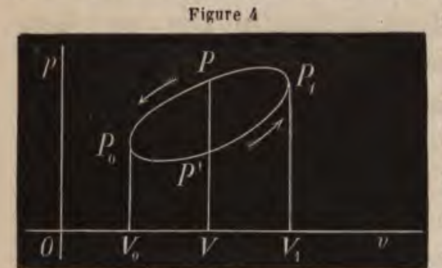
$$T = \int p\,dv;$$

ui montre que le travail total, produit
nsion du corps, ne dépend ni de la forme
face ni de son mouvement dans l'espace;

même aire $P_0\ P'\ P_1\ P\ P_0$ prise négativement. La chaleur totale puisée aux sources sera Q' et celle versée Q.

Par le premier circuit direct $P_0\ P\ P_1\ P'\ P_0$ (fig. 3) on produit une certaine quantité de travail en enlevant à des sources une quantité totale de chaleur Q, et en versant à d'autres sources une quantité de chaleur Q'. Par le circuit inverse $P_0\ P'\ P_1\ P\ P_0$ (fig. 4) on dépense le travail produit dans le circuit direct, en puisant la quantité de chaleur Q' et en versant la quantité de chaleur Q. De la sorte, les deux circuits, l'un direct, l'autre inverse, s'annullent mutuellement et l'on pourrait faire un nombre indéfini d'opérations alternatives de ce genre sans qu'il y eût en somme ni travail produit, ni chaleur consommée et déplacée.

Figure 4



Tout circuit qui peut être parcouru en sens direct et en sens inverse est dit *réversible.*

On donne le nom de *cycle complet d'opérations, de cycle fermé,* à toute série d'états successifs d'un corps au bout de laquelle le corps revient à son état initial. Dans un tel cycle la courbe représentative des états successifs du corps est fermée.

Tout cycle qui résulte d'accroissements successifs et de diminutions successives de volume

est réversible. Mais il y a des cycles qui, bien que fermés, ne sont pas réversibles.

Pour en donner un exemple, supposons qu'on laisse tomber un certain poids d'eau, à la température t_0, d'un vase supérieur dans un vase à un niveau inférieur. L'eau en tombant acquerra une certaine force vive qui s'éteindra en rencontrant le vase inférieur.

Par le choc contre le vase inférieur et les frottements qui s'ensuivront entre les particules liquides, la température de l'eau montera de t_0 à t_1. Maintenant mettons cette eau à la température t_1 en contact avec une source de chaleur à la température t_0; l'eau ne tardera pas à communiquer à la source toute la chaleur engendrée par le choc et les frottements, et à revenir à la température primitive t_0.

Puisque l'eau revient après toutes les opérations à son état initial elle parcourt un cycle fermé ; mais ce cycle ne peut être parcouru en sens inverse, car il est impossible d'employer la chaleur recueillie dans la source pour produire une opération inverse du frottement.

En général la production de chaleur par le moyen du frottement se distingue de la production par d'autres moyens mécaniques, tels que la compression des gaz, en ce qu'elle n'est point réversible : en effet on ne peut concevoir un moyen de renverser le procédé du frottement.

13. Cela posé, nous allons démontrer que le

rapport du travail mécanique définitivement réalisé, dans un cycle fermé et réversible, à la quantité de chaleur définitivement dépensée, est un nombre invariable pour tous les corps de la nature et pour tous les cycles imaginables.

Supposons qu'il soit possible d'obtenir, au moyen d'un corps et d'un cycle fermé réversible d'opérations, combinaison que nous désignerons par la lettre A, une quantité de travail T avec une dépense définitive de chaleur q, telle que le rapport

$$\frac{T}{q}=J$$

et, qu'avec un autre corps et un autre cycle, combinaison que nous désignerons par la lettre B, on obtienne une quantité de travail T', avec une dépense définitive de chaleur q' telle que le rapport $\frac{T'}{q'}$ soit égal à J' différent de J.

Concevons qu'on répète un nombre m de fois les opérations qui forment le cycle A d'une manière directe, c'est-à-dire de manière à procurer un travail mécanique positif; nous obtiendrons ainsi une quantité de travail mécanique mT avec une dépense totale de chaleur égale à mq, et nous aurons, suivant l'hypothèse,

$$mT=Jmq.$$

Supposons maintenant qu'on exécute un nombre n de fois les opérations qui constituent le

cycle B, mais en sens inverse de celles du cycle A, de manière à dépenser du travail mécanique et à obtenir de la chaleur. Nous dépenserons ainsi un travail mécanique égal à nT', et nous récolterons une quantité nq' de chaleur. Conformément à l'hypothèse, nous aurons

$$nT' = J'n\,q'.$$

En réunissant les m cycles directs aux n cycles inverses, nous aurons, en définitive, dépensé une quantité de chaleur

$$mq - nq',$$

et obtenu une quantité de travail mécanique

$$mT - nT' = Jmq - J'nq'.$$

Si nous choisissons les nombres m et n, dont nous sommes maîtres de disposer, de manière qu'ils soient en raison inverse de q et de q', nous aurons

$$mq - nq' = o,$$

c'est-à-dire que la chaleur dépensée sera nulle.

Il faut que le travail mécanique définitivement obtenu

$$mT - nT'$$

soit également nul, car la supposition contraire impliquerait la production gratuite ou la destruction spontanée de travail mécanique, ce qui est absurde.

Donc on doit avoir

$$mT - n\,T' = o,$$

en même temps que

$$mq - nq' = o,$$

ce qui ne peut avoir lieu qu'autant que J' ne diffère pas de J.

Par conséquent le rapport $\frac{T}{q}$ du travail mécanique obtenu à la quantité de chaleur dépensée est un nombre absolu, invariable, quel que soit le corps de la nature dont on se sert pour produire du travail au moyen de l'expansion et de la contraction, et quelle que soit la série des modifications successives auxquelles on le soumet, pourvu qu'elle puisse être parcourue dans les deux sens direct et inverse, et pourvu que le volume et la pression, après toutes les variations subies, reviennent l'un et l'autre à leurs premières valeurs.

Lorsque le cycle qui sert à la conversion du travail mécanique en chaleur, bien que fermé, n'est point réversible, comme dans le cas mentionné plus haut, où la conversion se fait au moyen du frottement, on conçoit que le rapport du travail dépensé à la chaleur produite doit encore être invariable. En effet on peut imaginer que la chaleur obtenue par le frottement vienne se consommer dans une machine thermique parfaite. On devra obtenir par son moyen une quantité de travail mécanique parfaitement égale à celle qui a été dépensée dans le frottement pour la produire : car, si elle était plus grande, le mouvement perpétuel serait réalisé; si elle était plus petite on aurait un anéantissement de travail sans production de rien, ce qui est tout aussi absurde qu'une création de travail.

Nous devons donc conclure que la chaleur et le travail mécanique sont mutuellement convertibles, et qu'il existe un rapport invariable entre la chaleur disparue et le travail produit, ainsi qu'entre le travail disparu et la chaleur produite.

Ce rapport invariable entre le travail mécanique et la chaleur est nommé *équivalent mécanique de la chaleur*; nous le désignerons par la lettre J en l'honneur de M. Joule, auquel revient incontestablement le mérite d'en avoir, par l'expérience, déterminé le premier la valeur. La valeur réciproque, $\frac{1}{J}$, que nous désignerons par la lettre A, sera *l'équivalent calorifique du travail mécanique.*

Il importe de mettre en garde contre une erreur qu'on commet souvent et qui est la cause de certaines divergences dans l'évaluation de l'équivalent mécanique de la chaleur. Afin que la chaleur produite par une dépense de travail mécanique puisse être considérée comme l'équivalent du travail, il est indispensable qu'aucun autre effet ne soit produit par le travail disparu. De même quand une quantité de travail mécanique est produite par une dépense de chaleur, il est nécessaire qu'aucun autre effet ne soit produit que celui que l'on considère principalement. Si ces conditions ne sont pas remplies complétement l'équivalence n'existera plus entre le travail et la chaleur.

Il faut donc absolument que le corps qui sert d'intermédiaire à la transformation mutuelle

de la chaleur et du travail, revienne exactement à son état primitif, après toutes les modifications qu'il a subies, ou, en d'autres termes, il faut que le cycle parcouru par le corps soit fermé. Si, au lieu de considérer un cycle fermé, on se borne à un cycle non fermé, on trouvera pour l'équivalent mécanique de la chaleur une valeur d'autant plus petite qu'on s'arrêtera à un état du corps plus éloigné de l'état du départ. Ceci explique les valeurs trop petites de l'équivalent trouvées par des personnes qui n'ont pas eu égard à ces considérations.

Si l'on réfléchit à l'ordre d'idées qui nous a amenés à établir le principe fondamental de l'équivalence du travail mécanique et de la chaleur, on voit que ce principe est une conséquence nécessaire de l'axiome que, dans l'ordre actuel des choses, une puissance physique ne peut être anéantie ni tirée du néant. Celui qui ne voudrait pas admettre la nécessité de cet axiome, devrait considérer le principe en question comme le résultat de l'expérience.

En effet des expériences variées de toutes les manières, instituées par nombre de personnes, ont mis hors de doute qu'il existe réellement un rapport invariable entre le travail mécanique dépensé et la chaleur produite, et que ce rapport est à peu près égal à 430 kilogrammètres pour chaque calorie. M. Joule, en comparant la chaleur développée par le frottement mutuel des parti-

cules d'un liquide avec le travail mécanique dépensé pour produire ce frottement, avait trouvé

$$J = 423{,}55 \text{ kilogrammètres}$$

D'après des expériences plus récentes, il paraît que ce chiffre doit être augmenté et porté à 432 ou 433, chiffres dont le premier a été obtenu par M. Hirn au moyen du frottement de l'eau, et le second par MM. Tresca et Laboulaye au moyen de l'écoulement de l'air.

14. Dans tous les cas où la chaleur produit du travail par l'intermédiaire d'un agent qu'on dilate et que l'on comprime successivement et qui reprend à la fin des opérations son état initial, celui-ci absorbe, en parcourant le chemin supérieur $P_0 P P_1$ (fig. 3), des quantités de chaleur de diverses sources de chaleur, et verse en parcourant le chemin inférieur $P_1 P' P_0$ des quantités de chaleur dans d'autres sources qui doivent évidemment être à des températures moins élevées que les premières.

La quantité totale de chaleur que l'agent intermédiaire prend aux sources plus chaudes n'est point rendue intégralement aux sources plus froides, comme le croyait Carnot; une partie disparaît et se transforme en travail, qui est représenté par l'aire de la surface du circuit fermé $P_0 P P_1 P' P_0$, d'après le principe de l'équivalence dont nous venons de nous occuper et qui a été énoncé pour la première fois par M. Mayer et démontré expérimentalement par M. Joule.

Si nous appelons Q_0, Q_1, Q_2, ... les quantités de chaleur puisées, pendant un cycle fermé d'opérations, aux sources ayant respectivement les températures t_0, t_1, t_2, ... en convenant de prendre comme négatives les quantités de chaleur versées dans les sources, la quantité de chaleur

$$Q_0 + Q_1 + Q_2 + \dots$$

disparaît et se convertit en travail.

Nous avons démontré qu'en désignant celui-ci par T, on a

$$T = J(Q_0 + Q_1 + Q_2 + \dots) .$$

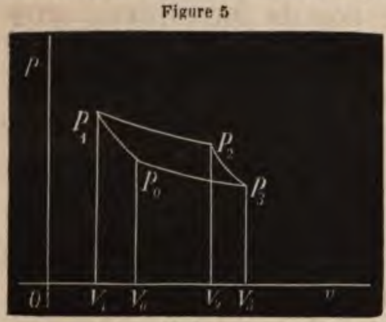
Maintenant nous allons faire voir que si le cycle est réversible on a

$$\frac{Q_0}{f(t_0)} + \frac{Q_1}{f(t_1)} + \frac{Q_2}{f(t_2)} + \dots = 0 \quad ,$$

f étant la même fonction pour tous les corps de la nature.

Considérons d'abord deux seules sources de chaleur aux températures t_0 et t_1, t_0 étant plus petit que t_1. Imaginons qu'un corps quelconque à la température t_0, dont le volume soit représenté par l'abscisse OV_0 (fig. 5) et la pression par l'ordonnée V_0P_0, soit d'abord comprimé par des forces exté-

Figure 5



rieures sans addition ni soustraction de chaleur. Son volume diminuera, tandis que sa pression et sa température augmenteront. Soient OV_1, V_1P_1 son volume et sa pression quand sa température est devenue t_1. Laissons maintenant le corps se dilater, et mettons-le en contact avec une source indéfinie de chaleur à la température t_1, de manière à maintenir sa température t_1 constante. Soit Q_1 la quantité de chaleur que le corps reçoit de la source pendant qu'il passe du volume OV_1 et de la pression V_1P_1 au volume OV_2 et à la pression V_2P_2. Isolons actuellement le corps de la source de chaleur à la température t_1, et laissons-le se dilater encore sans lui fournir ni lui enlever aucune quantité de chaleur, jusqu'à ce que sa température, qui ira nécessairement en décroissant, soit redevenue égale à t_0. Soit OV_3, V_3P_3 le volume et la pression correspondante. Mettons alors le corps en communication avec une source indéfinie de chaleur à la température t_0 qui le maintiendra à cette température, tandis qu'il sera comprimé par l'application de forces extérieures jusqu'à ce qu'il soit revenu à son volume primitif OV_0 et par conséquent aussi à sa pression primitive V_0P_0, puisque la température t_0 est la même qu'à l'origine. Soit Q_0 la quantité de chaleur versée dans la source qui a maintenu le corps à la température t_0, pendant qu'il était ramené du volume OV_3 au volume primitif OV_0.

Le résultat définitif du cycle complet par-

couru par le corps sera une quantité de travail mécanique extérieur, mesurée par l'aire du quadrilatère curviligne $P_0 P_1 P_2 P_3$. Pendant le parcours de ce cycle l'agent intermédiaire prend à la source supérieure une quantité de chaleur Q_1 et verse dans la source inférieure une quantité Q_0; la différence

$$Q_1 - Q_0$$

de ces deux quantités de chaleur aura disparu et sera transformée en travail mécanique, de sorte qu'on aura

$$T = J(Q_1 - Q_0).$$

Si l'on suit la marche inverse, on fera sortir de la source inférieure à la température t_0 une quantité Q_0 de chaleur, et l'on versera dans la source supérieure à la température t_1 une quantité de chaleur Q_1. Nous aurons encore l'équation

$$T = J(Q_1 - Q_0);$$

mais ici la quantité de chaleur $Q_1 - Q_0$ aura été produite par le travail développé.

Le rapport entre les quantités Q_1 et Q_0 de chaleur puisées et versées dans les deux sources est indépendant de la nature de l'agent physique qui opère la transformation de la chaleur en travail entre les deux sources, et ne dépend que des températures de celles-ci.

En effet soit A un corps qui, dans un cycle complet entre les deux sources de chaleur, aux

températures t_1, t_0, emprunte à la source supérieure (t_1) une quantité de chaleur Q_1 et amène à la source inférieure une quantité de chaleur Q_0. Soit B un autre corps qui, dans un cycle complet entre les deux mêmes sources, emprunte à la première (t_1) une quantité de chaleur Q'_1 et amène à la seconde (t_0) une quantité de chaleur Q'_0.

Concevons que le corps A fasse un nombre m de cycles complets et directs entre les deux sources de chaleur données. La quantité de chaleur puisée à la source supérieure (t_1) sera $m\,Q_1$, la chaleur versée dans la source inférieure (t_0) sera $m\,Q_0$. Le travail mécanique réalisé sera

$$m\,T = J\,(m\,Q_1 - m\,Q_0).$$

Supposons que le corps B exécute un nombre n de cycles complets et inverses entre les deux sources, la chaleur puisée à la source inférieure (t_0) sera $n\,Q'_0$, la chaleur versée dans la source supérieure (t_1) sera $n\,Q'_1$, et le travail mécanique dépensé

$$n\,T' = J\,(n\,Q'_1 - n\,Q'_0).$$

Prenons les nombres arbitraires m, n tels qu'on ait

$$m\,Q_1 = n\,Q'_1.$$

Les quantités de chaleur puisées et versées dans la source supérieure (t_1), pendant l'ensemble des opérations directes et inverses, se compenseront exactement, et la source supérieure n'aura définitivement ni gagné ni perdu de la chaleur.

La différence des deux quantités de travail produites et dépensées sera

$$m\,T - n\,T' = J\,(n\,Q'_0 - m\,Q_0).$$

Supposons maintenant que l'une des deux quantités versées et puisées dans la source inférieure (t_0) soit plus grande que l'autre; supposons, par exemple, qu'on ait

$$n\,Q_0' > m\,Q_0.$$

de manière qu'il y ait plus de chaleur enlevée à la source inférieure, pendant les cycles inverses de *B*, qu'il n'y en a été déposée pendant les cycles directs de *A*.

En vertu de l'équation précédente, si l'on a

$$n\,Q_0' > m\,Q_0\,,$$

on doit avoir

$$m\,T > n\,T'\,;$$

c'est-à-dire que le corps *A* produit une quantité de travail plus grande que *B* n'en dépense. Nous pourrions donc ainsi, sans aucune dépense de chaleur de la part de la source supérieure, produire une quantité indéfinie de travail, et en même temps faire sortir de la source inférieure une quantité indéfinie de chaleur en la portant sur une source plus chaude, ce qui est absurde; car on peut poser en axiome qu'il est impossible de tirer aucun travail mécanique d'une source de chaleur sans faire passer de la chaleur de cette source à une source plus froide.

Si l'on contestait la vérité de cet axiome, il faudrait admettre, comme le fait remarquer M. W. Thomson, dans son premier mémoire sur la théorie dynamique de la chaleur, qu'il est possible de construire une machine auto-motrice produisant un effet mécanique au moyen du refroidissement successif de la terre et de la mer, et cela sans autre limite que l'épuisement total non-seulement de la chaleur terrestre, mais encore de celle de l'univers entier.

Nous devons conclure qu'il est impossible que $n\,Q'_0$ soit plus grand que $m\,Q_0$.

On démontrera de même que $n\,Q'_0$ ne peut être plus petit que $m\,Q_0$: il suffira pour cela d'imaginer qu'on opère directement avec le corps *B* et inversement avec le corps *A*.

Par conséquent on doit avoir, quels que soient les corps *A* et *B*, l'équation

$$n\,Q'_0 = m\,Q_0,$$

ou

$$\frac{Q_0}{Q'_0} = \frac{n}{m},$$

et puisque, par hypothèse, on a

$$m\,Q_1 = n\,Q'_1,$$

ou

$$\frac{Q_1}{Q'_1} = \frac{n}{m},$$

il en résulte

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{Q'_1}{Q'_0}.$$

Conséquemment le rapport de la chaleur puisée à la source supérieure à la chaleur versée dans la source inférieure, est invariable et indépendant de la nature du corps employé comme intermédiaire entre les deux sources.

Ce rapport ne pourra dépendre que des températures des deux sources, de sorte qu'on pourra écrire

$$\frac{Q_1}{Q_0} = F(t_1, t_0).$$

On peut aller plus loin et démontrer qu'on a

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{f(t_1)}{f(t_0)}.$$

En effet concevons une source de chaleur intermédiaire à la température t, telle que

$$t_1 > t > t_0,$$

et faisons agir d'abord le corps qui sert de véhicule à la chaleur, entre t_1 et t, et ensuite entre t et t_0. Le résultat devra être le même que si l'on avait agi d'un seul coup entre t_1 et t_0.

Or en agissant entre t_1 et t on doit avoir entre les chaleurs puisées et versées le rapport

$$\frac{Q_1}{Q} = F(t_1, t);$$

de même entre t et t_0, on doit avoir

$$\frac{Q}{Q_0} = F(t, t_0).$$



En substituant cette valeur dans l'équation proposée, on obtient

$$F(t_1, t_0) = \frac{F(t_1, t)}{F(t_0, t)}.$$

Ce résultat est évidemment compris dans l'expression plus générale

$$F(t_1, t_0) = \frac{f(t_1)}{f(t_0)},$$

dans laquelle la forme de la fonction f n'exige aucune relation présupposée avec la forme de la fonction F.

Mais il se pourrait que cette forme fût trop générale. Pour s'en assurer, il suffira de substituer le résultat obtenu dans l'équation proposée. Si par une telle substitution l'équation proposée se réduit à une simple identité, on peut en conclure que c'est précisément la solution la plus générale du problème.

Si, au contraire, l'équation proposée n'était point satisfaite par identité, on aurait à sa place une nouvelle équation entre les fonctions $f(t_1)$, $f(t_0)$, $f(t)$ qu'il s'agirait de résoudre.

Or, en effectuant réellement la substitution, on trouve que l'équation proposée se réduit à l'identité

$$\frac{f(t_1)}{f(t_0)} = \frac{f(t_1)}{f(t_0)}.$$

Par conséquent la solution générale de la question proposée est fournie par la formule

$$F(t_1, t_0) = \frac{f(t_1)}{f(t_0)},$$

dans laquelle la forme de la fonction f est complétement arbitraire.

On aura donc en général pour tous les corps de la nature

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{f(t_1)}{f(t_0)},$$

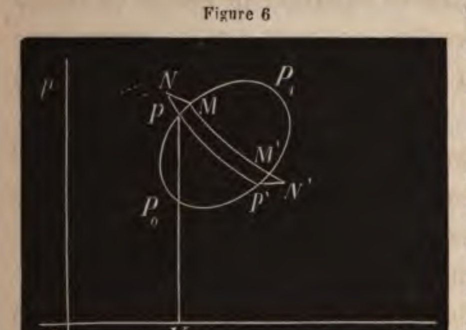
ou bien

$$\frac{Q_1}{f(t_1)} = \frac{Q_0}{f(t_0)}.$$

La fonction $f(t)$ de la température étant commune à tous les corps de la nature, il suffira de la connaître pour un seul.

Il est facile maintenant d'étendre cette proposition à un nombre quelconque de sources de chaleur. Considérons un cycle fermé réversible $P_0\ P\ P_1\ P'\ P_0$ (figure 6) décrit au moyen des expansions et des contractions successives d'un corps qui reçoit de différentes sources aux températures $t_0, t_1, t_2, \ldots$ les quantités de chaleur $Q_0, Q_1, Q_2, \ldots$ — Nous considérons comme négatives les quantités de chaleur versées.

Figure 6



Soient OV le volume et VP la pression du corps qui sert d'intermédiaire, en un point quel-

conque du cycle parcouru. Nous pouvons faire passer le corps du point P au point infiniment voisin M en le comprimant d'abord sans addition ni soustraction de chaleur de P en N, et le dilatant ensuite à température constante de N en M. La chaleur absorbée durant le parcours NM sera Q. Arrivé au point M, dilatons le corps sans addition ni soustraction de chaleur. Soit $MM'N'$ la courbe déterminée par les extrémités des ordonnées qui mesurent les pressions variables pendant cette dilatation. Prolongeons la courbe pareille NP jusqu'à sa rencontre avec le circuit fermé en P'. De ce point traçons la courbe $P'\ N'$ que doit suivre le corps lorsque la température demeure constante.

Si nous faisons parcourir au corps le quadrilatère curviligne infinitésimal $N\,M\,N'\,P'\,N$, nous puiserons à la source supérieure à la température t la quantité de chaleur Q, et nous verserons dans une autre source à la température t' une quantité de chaleur Q'. D'après le principe démontré plus haut, nous aurons entre ces quantités de chaleur la relation

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{f(t)}{f(t')},$$

ou bien

$$\frac{Q}{f(t)} - \frac{Q'}{f(t')} = 0.$$

A chaque point de la partie supérieure du cycle fermé correspond un point de la partie inférieure, points entre lesquels la relation ci-dessus subsiste.

En additionnant toutes ces relations on obtiendra

$$\frac{Q_0}{f(t_0)} + \frac{Q_1}{f(t_1)} + \frac{Q_2}{f(t_2)} + \ldots = 0.$$

Nous pourrons donc poser comme principe que toutes les fois qu'un corps parcourt un cycle complet d'opérations, en prenant et versant des quantités de chaleur Q à des sources aux températures t, on a entre les quantités de chaleur et le travail produit la relation

$$T = J \Sigma Q,$$

Σ désignant, comme à l'ordinaire, la somme de toutes les valeurs de Q; et entre les quantités de chaleur et les températures des sources où elles sont puisées, quand le cycle est réversible, la relation

$$\Sigma \frac{Q}{f(t)} = 0.$$

La seconde proposition repose sur l'axiome qu'il est impossible de tirer du travail mécanique de la chaleur contenue dans un corps sans disposer d'un autre corps plus froid que lui, sur lequel on puisse faire passer une partie de sa chaleur.

Cet axiome a été employé la première fois par M. W. Thomson, dans son Mémoire *On the Dynamical Theory of Heat* (*Transactions of the Royal Society of Edinburg*, *vol.* XX, *Part* II). M. Clausius, à qui revient le mérite d'avoir établi le pre-

mier sur des principes exacts la proposition dont il s'agit, fonde son raisonnement sur l'axiome *que la chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps plus froid dans un corps plus chaud.* Cet axiome ayant été contesté par quelques personnes, nous avons cru préférable employer le genre de démonstration de M. W. Thomson, laquelle nous paraît être à l'abri de toute objection : car il nous semble bien évident que si tous les corps de la nature étaient à la même température, il serait impossible de convertir en travail mécanique aucune partie de la chaleur contenue en eux. La production du travail exige absolument une différence de température ; sans elle la chaleur serait inutile.

CHAPITRE III.

ÉQUATIONS FONDAMENTALES.

---

15. L'expérience de tous les instants nous apprend que lorsqu'on communique de la chaleur à un corps, par un moyen quelconque, le corps s'échauffe et en même temps se dilate, de manière à occuper un volume plus considérable que celui qu'il occupait d'abord, sauf quelques exceptions sur lesquelles nous reviendrons bientôt.

La dilatation du corps donne lieu à divers effets : 1° à un *travail intérieur* qui est employé à surmonter les forces provenant des actions mutuelles des molécules qui le composent; 2° à un *travail extérieur* qui est employé à surmonter les forces appliquées extérieurement au corps, forces qui se réduisent ordinairement à des pressions exer-

cées sur la surface du corps, et à la pesanteur qui agit sur toutes ses particules; 3° à une variation dans la somme des forces vives dont les molécules de tous les corps du système sont animées. Cette variation se produit lorsque le corps, dans ses changements de volume, éprouve du dehors une pression qui diffère de sa propre force élastique. Dans ce cas, une partie du travail développé par l'expansion reste dans le corps et dans les corps en contact, sous la forme de force vive, correspondante aux vitesses qu'acquièrent les différents points du système.

Il en résulte que la chaleur communiquée à un corps se divise en quatre parties : une première partie s'ajoute à la chaleur intérieure du corps et y reste à l'état de chaleur ; une seconde partie produit un travail intérieur; une troisième partie développe un travail extérieur; enfin une quatrième partie imprime une force vive.

D'après le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail, la somme du travail intérieur, du travail extérieur et de l'accroissement de la demi-force vive sera proportionnelle à la quantité de chaleur dépensée pour produire ces effets; de sorte qu'on aura la quantité de chaleur que coûte cette somme en multipliant celle-ci par l'équivalent calorifique A du travail mécanique.

Si nous désignons donc par dQ la quantité de chaleur communiquée à un corps; par dH

l'accroissement de la chaleur ; par dI l'accroissement du travail intérieur; par dT l'accroissement du travail extérieur, y compris le travail dû à la pesanteur; par dF l'accroissement de la force vive, on aura

$$dQ = dH + AdI + AdT + \frac{1}{2}AdF \qquad (I).$$

Telle est l'équation générale de la Thermodynamique.

Il s'agit maintenant d'exprimer les différents termes dont se compose le second membre de cette équation en fonction des quantités qui caractérisent chaque corps de la nature.

L'intensité relative des quatre effets produits par la communication de la chaleur varie suivant la nature des corps. Dans les corps solides, la plus grande partie de la chaleur communiquée est employée à écarter les molécules du corps, et le travail extérieur est très-faible, tandis que dans les corps gazeux c'est l'inverse qui a lieu.

Il y a des corps qui font exception à la loi de dilatation et d'échauffement par la chaleur. L'eau, en passant de la température de la glace fondante à celle de 4° au-dessus, au lieu de se dilater se contracte à mesure qu'elle reçoit de la chaleur. Dans ce cas le travail extérieur produit par la chaleur est négatif.

La glace, arrivée à son point de fusion, reste à la même température, quelque chaleur qu'on

lui communique, tant qu'elle n'est pas entièrement liquéfiée, et en même temps elle se contracte en se fondant. Ainsi tous les effets de la chaleur transmise se réduisent, dans ce cas, à un travail intérieur et à un travail extérieur négatif, l'échauffement étant nul.

Nous n'avons point à nous enquérir pour le moment de la cause de ces exceptions ; il nous suffit de remarquer que les trois effets auxquels la transmission de la chaleur donne lieu, varient selon les corps et peuvent être négatifs ou nuls ou positifs.

L'accroissement de la chaleur qui se trouve effectivement dans un corps qui passe d'un état initial à un état final, ne dépend que de ces deux états et nullement du chemin qui a pu être suivi d'un état à l'autre. Pour le démontrer, remarquons d'abord que toutes les fois qu'un corps en partant d'un certain état initial, après avoir parcouru une série de modifications, revient à son état initial, il doit arriver que les accroissements successifs de la chaleur qui se trouve effectivement dans le corps s'entre-détruisent les uns les autres; car en supposant qu'il restât un certain accroissement de chaleur ou positif ou négatif, il en résulterait qu'un corps pourrait contenir diverses quantités de chaleur dans un même état, ce qui est absurde.

De ce qu'à chaque retour d'un corps à son état initial, la chaleur gagnée est nulle, il s'ensuit

que l'accroissement de chaleur résultant d'une modification quelconque dans l'état d'un corps, est parfaitement déterminé par l'état initial et par l'état final, sans qu'on ait besoin de connaître le chemin qui aura été suivi de l'un à l'autre. En effet, si l'on conçoit qu'un corps soit amené successivement par des chemins différents d'un état à un autre, et qu'il soit ramené toujours par le même chemin à son état initial, il faudra que toutes les quantités de chaleur acquises le long des chemins différents soient détruites par la commune quantité de chaleur perdue dans le retour, et que par cette raison elles soient égales.

Ainsi l'accroissement de la chaleur effectivement contenue dans un corps en passant du volume v_0 et de la température t_0 au volume v_1 et à la température t_1, sera exprimé par

$$H_1 - H_0 = F(v_1, t_1) - F(v_0, t_0).$$

Le même raisonnement s'applique à l'accroissement du travail intérieur, c'est-à-dire qu'il est indépendant de la manière dont les modifications d'un corps ont lieu. On aura donc aussi

$$I_1 - I_0 = \mathfrak{F}(v_1, t_1) - \mathfrak{F}(v_0, t_0),$$

$\mathfrak{F}$ étant une fonction différente de F.

Nous réunirons souvent dans un seul terme que nous désignerons par U, la chaleur H effectivement contenue dans un corps et la chaleur

AI consommée par le travail intérieur, c'est-à-dire que nous poserons

$$U = H + AI.$$

Nous nommerons cette somme *chaleur disponible.* D'après ce que l'on vient de voir relativement à *H* et à *I*, on doit avoir

$$U = \psi(v, t).$$

Il en est tout autrement du travail extérieur. Celui-ci ne dépend pas seulement, comme nous l'avons déjà fait remarquer (10), de l'état initial et de l'état final du corps, mais des états intermédiaires par lesquels il a passé pour arriver du premier au second, en sorte qu'il ne peut être déterminé que quand le chemin entier des modifications est connu.

La quantité $Q_1 - Q_0$ de chaleur reçue de l'extérieur ou émise au dehors par un corps passant d'un état à un autre, comprenant la chaleur consommée par le travail extérieur, ne dépendra pas seulement des conditions aux limites, mais aussi de la nature du chemin parcouru entre l'état initial et l'état final; il en résulte que l'équation (*I*) ne pourra être intégrée qu'autant qu'on aura une relation entre deux des trois quantités *p, v, t* indiquant le chemin des modifications entre les deux limites.

Tant qu'on a cru à la matérialité du calorique, il était naturel d'admettre que la chaleur reçue de l'extérieur ou émise au dehors par un

corps passant d'un état à un autre, ne dépendait que de ces deux états. C'est ce qu'admettait Sadi Carnot, avec tous les physiciens et les géomètres de son temps. Aujourd'hui qu'il est bien prouvé que tout travail coûte de la chaleur, on comprend que l'accroissement de chaleur doit dépendre, en outre, du travail mécanique accompli par les changements graduels de volume qu'éprouve le corps pendant son passage d'un état à un autre, et que par conséquent on ne saurait exprimer la valeur de Q en fonction de deux des quantités $p, v, t,$ sans donner une relation entre elles qui indique le chemin parcouru par le corps pour arriver d'un état à l'autre.

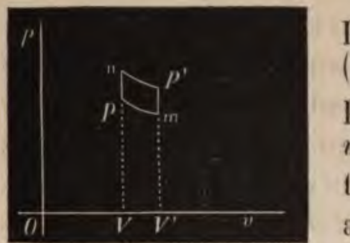
16. Les deux principes de la théorie mécanique de la chaleur établis dans le chapitre II, vont nous permettre d'exprimer certaines relations entre les propriétés thermiques de toutes les substances.

Soient p la pression d'un corps exercée à sa surface en kilogrammes par mètre carré; v le volume sous l'unité de poids (1 kilogramme), volume que par brièveté nous nommerons *volume spécifique*; t la température en degrés du thermomètre centigrade, comptée à partir de 274° audessous de la glace fondante. Nous prendrons pour variables indépendantes v et t, et nous supposerons que pour chaque corps on connaisse la fonction

$$p = f(v, t)$$

qui détermine complétement l'état du corps.

Figure 7



Imaginons qu'un corps passe du volume $v = 0\ V$ (figure 7) et de la température t au volume $v + d\ v = 0\ V'$ et à la température $t + dt$. On aura :

$$V n = p + \frac{dp}{dt}\ dt$$

pour la pression acquise par le corps après que sa température a été augmentée de $d\ t$, le volume restant constant;

$$V'\ m = p + \frac{dp}{dv}\ dv$$

pour la pression après l'augmentation $d\ v$ du volume, la température restant constante; et

$$V'\ P' = p + \frac{dp}{dv}\ dv + \frac{dp}{dt}\ dt$$

pour la pression après que le volume et la température ont reçu les deux incréments $d\ v$ et $d\ t$.

Les deux lignes $P\ m$ et $n\ P'$ sont deux éléments infiniment voisins pris sur deux courbes de niveau infiniment voisines; elles peuvent donc être considérées comme parallèles : les deux ordonnées qui terminent le quadrilatère dans l'autre sens étant aussi parallèles, la figure est un parallélogramme dont l'aire a pour mesure

$$P\ n \times V\ V' = \frac{dp}{dt}\ dt\ dv.$$

corps, tandis que son volume reste invariable et égal à

$$0\,V' = v + dv,$$

sera exprimée par

$$\left(N + \frac{dN}{dv}dv\right) dt,$$

car la quantité N s'est accrue de

$$\frac{dN}{dv}dv$$

en passant du point P au point m.

En conséquence la quantité totale de chaleur nécessaire pour amener le corps du volume v et de la température t au volume $v + d\,v$ et à la température $t + d\,t$, en passant par le chemin $P\,m\,P'$, est exprimée par

$$M\,dv + N\,dt + \frac{dN}{dv}\,dv\,dt.$$

Nous trouverons de même pour l'expression de la quantité de chaleur nécessaire pour amener le corps de l'état v, t à l'état $v + d\,v$, $t + d\,t$, par le chemin $P\,n\,P'$,

$$N\,dt + M\,dv + \frac{dM}{dt}\,dt\,dv.$$

Si nous imaginons que le corps passe par les états successifs P, n, P', m, P, en parcourant un cycle fermé $P\,n\,P'\,m\,P$, la dépense définitive de chaleur

sera égale à la différence des expressions trouvées ci-dessus, laquelle est

$$\left(\frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dv}\right) dt\, dv.$$

Le travail mécanique obtenu sera représenté par l'aire du parallélogramme infinitésimal

$$P\, n\, P'\, m\, P = \frac{dp}{dt}\, dt\, dv.$$

Conformément au principe de l'équivalence de la chaleur et du travail mécanique, on aura, en désignant par A l'équivalent calorifique d'un kilogrammètre,

$$\left(\frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dv}\right) dt\, dv = A\frac{dp}{dt}\, dt\, dv;$$

en supprimant le facteur commun $dt\, dv$, on obtiendra

$$\frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dv} = A\frac{dp}{dt} \qquad (1).$$

Telle est l'équation qui résulte de la première loi fondamentale de l'équivalence de la chaleur et du travail mécanique.

Cette équation nous montre que les quantités M et N ne peuvent être les dérivées partielles d'une même fonction de v et t, car cela exigerait que le second membre fût égal à zéro. Il en résulte que la fonction différentielle

$$M\, dv + N\, dt$$

qui exprime la quantité de chaleur à donner au corps pour l'amener de l'état v, t à l'état $v + dv$, $t + dt$, en négligeant, comme on le doit, les termes de second ordre, ne peut être regardée comme étant la différentielle exacte d'une fonction Q de v et de t. On conçoit que cela doit en être ainsi, car la chaleur à donner au corps, comme nous l'avons remarqué il y a un instant, ne dépend pas seulement de l'état initial et de l'état final, mais encore de la manière dont il passe de l'un à l'autre Pour avoir la valeur de Q il faudra établir une relation entre les variables v et t qui détermine le chemin que parcourt le corps. La fonction proposée prendra alors la forme

$$dQ = V\,dv,$$

V étant une fonction de v seul, et sera toujours intégrable.

17. Passons maintenant à l'application de la seconde loi fondamentale.

Conformément à cette loi (14), nous devons avoir entre la chaleur Q_1 puisée à une source à la température t_1, et la chaleur Q_0 versée dans une autre source à la température t_0, la relation

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{f(t_1)}{f(t_0)},$$

d'où l'on déduit

$$\frac{Q_1 - Q_0}{Q_1} = \frac{f(t_1) - f(t_0)}{f(t_1)}.$$

En passant du point P au point infiniment voisin P' (fig. 7), on a

$$t_1 = t + dt.$$

Nous avons trouvé plus haut

$$Q_1 - Q_0 = A \frac{dp}{dt} dt\, dv;$$

donc on aura

$$A \frac{dp}{dt} \frac{dt\, dv}{Q_1} = \frac{f'(t) . dt}{f(t)},$$

en négligeant les infiniments petits d'un ordre supérieur au premier.

Posons la fonction de t

$$\frac{f(t)}{f'(t)} = C.$$

On donne ordinairement le nom de fonction de Carnot à la fonction C, parce que c'est ce savant qui l'a introduite le premier dans la théorie mécanique de la chaleur; elle est indépendante de la nature du corps qui sert à la conversion de la chaleur en travail mécanique, et n'est fonction que de la température.

Nous aurons d'après cela l'équation

$$A \frac{dp}{dt} dt\, dv = Q_1 \frac{dt}{C}.$$

Or la quantité Q_1 de chaleur empruntée à la source à la température constante t_1, est égale à

$$M\, dv,$$

[illegible] petit du [illegible]

$$\frac{dU}{dt} [illegible]$$

[illegible]

$$[illegible] \frac{dU}{dt} \quad (2)$$

pour l'expression analytique de la seconde loi fondamentale de la Thermodynamique.

Les deux équations (1) et (2) fournissent le moyen de déterminer la constante

$$c = \frac{U}{T}$$

ainsi que la fonction [illegible] qui sont communes à tous les corps de la nature, lorsqu'on connaît pour un corps seul la valeur de U en fonction de v et de t, ainsi que les deux quantités W et V en fonction des mêmes variables.

Les données physiques que nous possédons sur les gaz permanents vont nous permettre de déterminer les valeurs de T et de c.

Pour les gaz permanents on a (6)

$$pv = Rt,$$

d'où l'on déduit

$$\frac{dp}{dt} = \frac{R}{v}.$$

Nous savons, en outre, que la chaleur spécifique N à volume constant est, dans les gaz permanents, indépendante du volume : on a donc

$$\frac{dN}{dv} = 0.$$

Par conséquent les deux équations (1) et (2) se réduisent à

$$\frac{dM}{dt} = \frac{AR}{v},$$

$$M = \frac{ARC}{v}.$$

En différentiant la seconde par rapport à t, et l'égalant à la première, on trouve

$$\frac{dC}{dt} = 1;$$

d'où l'on tire, en intégrant,

$$C = t + const.$$

Nous allons faire voir que la constante doit être nulle en même temps que nous déterminerons la valeur de A.

Désignons par $K\,dt$ la chaleur qu'il faut donner à un corps pour que sa température augmente de dt, la pression restant constante. La quantité K est nommée par les physiciens *chaleur spécifique à pression constante* ou *capacité calorifique à pression constante*.

Quand la pression est constante les accrois-

Pour l'hydrogène on a

$$R = \frac{29,172}{0,06926} = 421,195$$
$$K = 3.405$$
$$N = 2,410.$$

On en déduit

$$J = 423,3.$$

19. Les deux équations fondamentales (1) et (2). d'après la valeur trouvée pour la fonction de Carnot

$$C = t,$$

deviennent

$$\left.\begin{aligned} \frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dv} &= A\frac{dp}{dt} \\ M &= A\,t\frac{dp}{dt} \end{aligned}\right\}.$$

En multipliant la première par t, et en en soustrayant la seconde, on obtient l'équation

$$t\frac{dM}{dt} - M - t\frac{dN}{dv} = 0,$$

qu'on peut écrire sous la forme

$$\frac{d\left(\frac{M}{t}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{N}{t}\right)}{dv}.$$

Il en résulte qu'il doit exister une fonction φ de v et de t telle qu'on ait

$$\frac{M}{t} = \frac{d\varphi}{dv},$$
$$\frac{N}{t} = \frac{d\varphi}{dt}.$$

En substituant ces valeurs dans l'une ou dans l'autre des deux équations fondamentales, il vient

$$\frac{d\varphi}{dv} = A\,\frac{dp}{dt}.$$

Cette équation aux différentielles partielles étant intégrée fera connaître la valeur de la fonction φ en v et en t.

La chaleur dQ à fournir au corps pour l'amener de l'état v, t à l'état $v + dv$, $t + dt$, devient, par l'introduction de la fonction φ,

$$dQ = M\,dv + N\,dt = t\,\frac{d\varphi}{dv}\,dv + t\,\frac{d\varphi}{dt}\,dt,$$

et comme

$$d\varphi = \frac{d\varphi}{dv}\,dv + \frac{d\varphi}{dt}\,dt,$$

on aura

$$dQ = t\,d\varphi,$$

d'où

$$Q = \int t\,d\varphi.$$

La fonction φ est nommée par M. Rankine *fonction thermodynamique*.

Pour en avoir l'expression en v et en t, il suffit d'intégrer l'équation aux différentielles partielles

$$\frac{d\varphi}{dv} = A\,\frac{dp}{dt},$$

trouvée ci-dessus.

Cette équation ne contenant que la dérivée relative à la seule variable v, doit être traitée comme une équation différentielle ordinaire, mais en ayant soin de remplacer la constante arbitraire qui entre dans l'intégrale par une fonction arbitraire de l'autre variable t. On trouvera donc

$$\varphi = A \int \frac{dp}{dt}\, dv + F(t),$$

$F(t)$ désignant une fonction arbitraire de t, et l'intégrale

$$\int \frac{dp}{dt}\, dv$$

n'étant prise que par rapport à v, c'est-à-dire en considérant t comme une constante dans la fonction $\frac{dp}{dt}$ des deux variables v et t.

Pour déterminer la fonction arbitraire $F(t)$, nous ferons remarquer que cette fonction doit être la même, quel que soit le volume spécifique v : de sorte qu'elle sera la même pour les valeurs de v très-grandes, c'est-à-dire pour le cas où le corps sera réduit par la chaleur à l'état de gaz parfait.

Or, en substituant la valeur de φ dans l'expression

$$N = t \frac{d\varphi}{dt}$$

trouvée plus haut, il vient

$$N = A\, t \int \frac{d^2 p}{dt^2}\, dv + t\, F'(t).$$

Lorsque le corps sera réduit à l'état de gaz parfait, on aura entre la pression p, le volume v et la température t la relation

$$p\, v = R\, t,$$

d'où l'on déduit

$$\frac{d^2 p}{dt^2} = 0\,.$$

Si nous désignons donc par c la valeur que prend N quand le corps est réduit à l'état de gaz parfait, par le moyen de la chaleur, nous aurons, pour déterminer la fonction F, l'équation

$$c = t\, F'\,(t)\,,$$

ou bien

$$d\, F\,(t) = c\,\frac{dt}{t}\;;$$

d'où l'on déduit, à cause que dans les gaz c est une constante,

$$F\,(t) = c\,\log\, t + const.$$

La quantité c doit être considérée comme étant la vraie chaleur spécifique du corps : car c étant la chaleur spécifique à volume constant du corps réduit à l'état de vapeur fortement surchauffée ou dans un état de dilatation tel que la vapeur puisse être déjà considérée, sans s'écarter sensiblement de la réalité, comme un gaz parfait, c'est-à-dire dans un état où le travail moléculaire ou intérieur peut être considéré comme nul, c est la quantité par laquelle on doit mul-

tiplier le changement de température, afin d'obtenir l'augmentation correspondante de la chaleur réellement existante dans le corps.

Nous appellerons désormais, à l'imitation de M. Hirn, *capacité calorifique absolue* la chaleur spécifique vraie des corps.

En ajoutant à cette capacité absolue c la chaleur qui disparaît en produisant des changements dans l'arrangement moléculaire des corps. on doit obtenir la chaleur spécifique apparente N.

Conformément à la valeur trouvée pour $F(t)$, la valeur de N devient

$$N = c + A\, t \int \frac{d^2 p}{dt^2}\, dv.$$

Le second terme

$$A\, t \int \frac{d^2 p}{dt^2}\, dv$$

exprime la chaleur qui est consommée par le travail intérieur pendant que le corps augmente de température sans varier de volume; c'est la déviation de la chaleur spécifique apparente, à volume constant, de la chaleur spécifique vraie, déviation due au travail moléculaire produit par l'élévation de température pendant que le volume reste constant.

En substituant la valeur de $F(t)$, la fonction thermodynamique deviendra

$$\varphi = c \log t + A \int \frac{dp}{dt}\, dv \qquad (3)$$

et la valeur de la chaleur à communiquer pour faire passer un corps de l'état v, t à l'état $v + dv$, $t + dt$,

$$dQ = t\, d\varphi = c\, dt + At \frac{dp}{dt} dv + At\, dt \int \frac{d^2 p}{dt^2} dv \qquad (4).$$

20. La fonction thermodynamique φ est d'une haute importance: en effet, lorsque la relation entre la pression, le volume et la température d'un corps quelconque sera donnée, elle fera connaître la quantité de chaleur qui sera absorbée ou rejetée par l'unité de poids de ce corps dans telles circonstances qu'on voudra, et réciproquement lorsque les quantités de chaleur absorbées ou rejetées dans des circonstances données seront connues par l'expérience, elle servira à déterminer la relation entre la pression, le volume et la température du corps.

Les quantités de chaleur absorbées par un corps, qu'on a généralement à considérer, sont les six suivantes :

$M\, dv$, chaleur absorbée par un corps maintenu à une température constante, lorsque son volume augmente de v à $v + dv$;

$P\, dp$, chaleur absorbée par un corps maintenu à une température constante, lorsque sa pression augmente de p à $p + dp$;

$X\, dp$, chaleur absorbée par un corps maintenu à un volume constant, lorsque sa pression augmente de p à $p + dp$;

en négligeant le terme infiniment p
ordre

$$\frac{dM}{dt}\,dtdv$$

qui disparaît devant l'autre terme. E
cette valeur de Q_1, on obtient, après l
du facteur commun $dtdv$,

$$M = AC\frac{dp}{dt} \qquad (2)$$

pour l'expression analytique de la se
damentale de la Thermodynamique.

18. Les deux équations (1) et (2)
moyen de déterminer la constante

$$A = \frac{1}{J}$$

ainsi que la fonction C, qui sont
tous les corps de la nature, lorsqu'on
un corps seul la valeur de p en fo
de t, ainsi qu'une des deux quantité
fonction des mêmes variables.

Les données physiques que no
sur les gaz permanents vont nous
déterminer ces valeurs de J et de C

Pour les gaz permanents on a

$$pv = Rt,$$

d'où l'on déduit

$$\frac{dp}{dt} = \frac{R}{v}.$$

d'où l'on déduit, eu égard à la relation précédente,

$$P = \frac{M}{\frac{dp}{dv}}.$$

On trouvera de même, pour le cas du volume constant,

$$X = \frac{N}{\frac{dp}{dt}}.$$

Par conséquent on aura

$$P = t\frac{\frac{d\varphi}{dv}}{\frac{dp}{dv}},$$

$$X = t\frac{\frac{d\varphi}{dt}}{\frac{dp}{dt}}.$$

Lorsque la pression reste constante, les variations *dv* et *dt* du volume et de la température sont liées par la relation

$$\frac{dp}{dv}dv + \frac{dp}{dt}dt = 0;$$

et si cette relation existe, on a :

$$K\,dt = M\,dv + N\,dt,$$

$$Y\,dv = M\,dv + N\,dt.$$

On en déduit

$$K = N - M\frac{\frac{dp}{dt}}{\frac{dp}{dv}},$$

$$Y = M - N\frac{\frac{dp}{dv}}{\frac{dp}{dt}},$$

ou bien

$$K = t\,\frac{\frac{d\varphi}{dt}\frac{dp}{dv} - \frac{d\varphi}{dv}\frac{dp}{dt}}{\frac{dp}{dv}},$$

$$Y = t\,\frac{\frac{d\varphi}{dv}\frac{dp}{dt} - \frac{d\varphi}{dt}\frac{dp}{dv}}{\frac{dp}{dt}}.$$

21. Les équations (1) et (2) de l'art. 17 peuvent prendre différentes formes si l'on emploie plutôt l'une que l'autre des combinaisons formées avec deux des six quantités de chaleur indiquées ci-dessus. On leur donne aussi une autre forme, si au lieu de prendre pour variable indépendantes v et t, on prend v et p ou p et t. Avec les six quantités M, P, X, N, Y, K on peut former quinze systèmes d'équations diverses avec les mêmes variables indépendantes, et comme l'on a trois systèmes de variables indépendantes, on pourra former en tout quarante-cinq systèmes d'équations diverses. La combinaison

de chaque système d'équation donnera une fonction thermodynamique; mais celles-ci ne seront qu'au nombre de trois qui correspondront aux trois couples de variables indépendantes (v, t), (v, p), (p, t).

Avec les variables indépendantes v, p, et les deux quantités de chaleur X, Y, on obtient les deux équations

$$\frac{dY}{dp} - \frac{dX}{dv} = A ,$$

$$Y\frac{dt}{dp} - X\frac{dt}{dv} = At;$$

ce sont les équations données par M. Zeuner dans son ouvrage intitulé: *Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie.*

On en déduit qu'il doit exister une fonction ψ de v et p telle qu'on ait

$$\frac{d\psi}{dv} = \frac{Y}{t} ,$$

$$\frac{d\psi}{dp} = \frac{X}{t} .$$

La quantité de chaleur à communiquer à un corps, pour l'amener de l'état v, p à l'état $v + dv$, $p + dp$, est alors exprimée par

$$\int t\, d\psi :$$

et la fonction ψ est l'intégrale de l'équation aux différentielles partielles

$$\frac{d\psi}{dv}\frac{dt}{dp} - \frac{d\psi}{dp}\frac{dt}{dv} = A .$$

C'est une équation analogue à celle qui a été considérée par M. Clapeyron (1) dans son *Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur* (*Journal de l'École polytechnique*, *cahier* 23me ; *année* 1834) et dont il a donné l'intégrale au moyen d'une série d'intégrales définies.

Dans ce cas on a pour les diverses quantités de chaleur les expressions

$$X = t\,\frac{d\psi}{dp}\,,$$

$$Y = t\,\frac{d\psi}{dv}\,,$$

$$M = \frac{A\,t}{\frac{dt}{dp}} = t\,\frac{\frac{d\psi}{dv}\frac{dt}{dp} - \frac{d\psi}{dp}\frac{dt}{dv}}{\frac{dt}{dp}}\,,$$

$$P = -\,\frac{A\,t}{\frac{dt}{dv}} = t\,\frac{\frac{d\psi}{dp}\frac{dt}{dv} - \frac{d\psi}{dv}\frac{dt}{dp}}{\frac{dt}{dv}}\,,$$

$$N = t\,\frac{\frac{d\psi}{dp}}{\frac{dt}{dp}}\,,$$

$$K = t\,\frac{\frac{d\psi}{dv}}{\frac{dt}{dv}}\,.$$

(1) Clapeyron (Benoît Pierre Émile) né en 1799 à Paris, mort en 1864, ingénieur des mines.

Si l'on prend p et t pour variables indépendantes, on tombe sur les équations

$$\frac{dK}{dp} - \frac{dP}{dt} = A\,\frac{dv}{dt}\,,$$

$$P = -A\,t\,\frac{dv}{dt}\,,$$

d'où l'on tire, en posant

$$\frac{P}{t} = \frac{d\chi}{dp}\,,$$

$$\frac{K}{t} = \frac{d\chi}{dt}\,,$$

l'équation aux différentielles partielles

$$\frac{d\chi}{dp} = -A\,\frac{dv}{dt}\,,$$

χ étant la fonction thermodynamique qui entre dans l'expression

$$\int t\,d\chi$$

de la chaleur à fournir du dehors pour produire un accroissement dp de pression et un accroissement dt de température.

On trouve, en intégrant l'équation ci-dessus,

$$\chi = \mathfrak{F}(t) - A\int\frac{dv}{dt}\,dp\,,$$

où $\mathfrak{F}(t)$ désigne une fonction arbitraire de la température. Cette fonction étant la même pour tous

les états du corps sera égale à la valeur qu'elle prend pour l'état gazeux. Or, on a

$$K = t\frac{d\chi}{dt} = t\,\mathfrak{F}'(t) - A\,t\int\frac{d^2 v}{dt^2}\,dp.$$

Pour l'état gazeux, on a

$$pv = Rt,$$

d'où l'on tire

$$\frac{d^2 v}{dt^2} = 0 :$$

de sorte qu'en désignant par k la valeur de K correspondante à l'état gazeux, on obtient

$$k = t\,\mathfrak{F}'(t),$$

d'où l'on déduit, en intégrant,

$$\mathfrak{F}(t) = k \log t + const.$$

Par conséquent, on aura

$$K = k - A\,t\int\frac{d^2 v}{dt^2}\,dp :$$

de sorte que le terme

$$-A\,t\int\frac{d^2 v}{dt^2}\,dp$$

représentera la déviation de la chaleur spécifique apparente à pression constante de la même chaleur spécifique vraie.

La fonction thermodynamique devient, dans ce cas,

$$\chi = k \log t - A\int\frac{dv}{dt}\,dp ;$$

et les quantités de chaleur à fournir de l'extérieur deviennent

$$K = t\,\frac{d\chi}{dt},$$

$$M = t\,\frac{\frac{d\chi}{dp}}{\frac{dv}{dp}},$$

$$P = t\,\frac{d\chi}{dp},$$

$$X = t\,\frac{\frac{d\chi}{dp}\frac{dv}{dt} - \frac{d\chi}{dt}\frac{dv}{dp}}{\frac{dv}{dt}},$$

$$N = t\,\frac{\frac{d\chi}{dt}\frac{dv}{dp} - \frac{d\chi}{dp}\frac{dv}{dt}}{\frac{dv}{dp}},$$

$$Y = t\,\frac{\frac{d\chi}{dt}}{\frac{dv}{dt}}.$$

22. L'expression trouvée à l'art. 19, pour la quantité dQ de chaleur à fournir du dehors à un corps pour produire un accroissement dv de volume et un accroissement dt de température,

$$dQ = cdt + A\,t\,\frac{dp}{dt}\,dv + A\,t\,dt\int\frac{d^2p}{dt^2}\,dv,$$

comparée avec l'expression de la même quantité donnée à l'art. 15,

$$dQ = dH + A\,dI + A\,dT,$$

va nous permettre de représenter séparément les diverses quantités de chaleur dans lesquelles dQ se partage, et qui sont consommées respectivement pour produire la variation de la chaleur interne, la variation du travail interne et la variation du travail externe.

Nous avons d'abord, pour la quantité de chaleur consommée pour produire le travail extérieur (10), (13), l'expression

$$A\,dT = Apdv.$$

Il s'ensuit que la chaleur consommée pour produire l'accroissement de la chaleur sensible contenue dans le corps et l'accroissement du travail intérieur, chaleur représentée par

$$dU = dH + A\,dI = dQ - Apdv,$$

sera exprimée par

$$dU = cdt + At\frac{dp}{dt}dv + At\,dt\int\frac{d^2p}{dt^2}dv - Apdv\ ,$$

ou bien par

$$dU = cdt + A\,d.\int\left(t\frac{dp}{dt} - p\right)dv.$$

En intégrant, à partir d'un état initial (v_0, t_0), il vient

$$U - U_0 = c\,(t - t_0) + A\int_{v_0}^{v}\left(t\frac{dp}{dt} - p\right)dv$$

pour l'expression de l'accroissement de la chaleur

que nous avons appelée (15) disponible. Nous ferons observer qu'on doit, après l'intégration, mettre en même temps v_0 et t_0 à la place de v et t.

Il s'agit actuellement de séparer la chaleur interne H de la chaleur consommée pour produire le travail intérieur I.

Nous sommes arrivés (18) à l'équation

$$M = At\frac{dp}{dt},$$

en prenant pour variables indépendantes la température t et le volume v, et en considérant la pression p comme une fonction de celles-ci. Rien n'empêche qu'on ne considère p comme une fonction des deux variables indépendantes H et v. Tous les raisonnements que nous avons faits pour établir l'équation ci-dessus, subsistent à la seule condition de changer t en H. En les répétant mot à mot, on parviendra à l'équation

$$M = AC\frac{dp}{dH},$$

C étant une fonction de la chaleur interne H, la même pour tous les corps de la nature.

On doit remarquer que la quantité de chaleur M sera la même dans les deux équations par la raison que la température t étant la manifestation extérieure de la chaleur H contenue dans un corps sous sa forme originaire de chaleur, il s'ensuit que toutes les fois qu'un corps a la même tem-

pérature, il doit avoir la même quantité de chaleur interne.

La fonction C de H se déterminera de la même manière qu'on a déterminé la fonction C de t (18), en partant de l'équation différentielle propre aux gaz parfaits

$$\frac{dp}{dH}=\frac{R}{Nv}$$

qu'on déduit de l'équation

$$\frac{dp}{dt}=\frac{R}{v},$$

en remarquant que dans les gaz la chaleur spécifique à volume constant étant invariable et le travail intérieur nul, les accroissements de chaleur interne doivent être proportionnels aux accroissements de température, et que par suite on a

$$dH = N\,dt.$$

De la sorte on trouvera

$$C = H;$$

et enfin

$$M = AH\frac{dp}{dH}.$$

En égalant cette valeur de M à l'autre en fonction de t, on obtiendra

$$t\frac{dp}{dt} = H\frac{dp}{dH}.$$

La costante c est la chaleur spécifique vraie du corps, que nous avons nommée capacité calorifique absolue; elle diffère de la chaleur spécifique ordinaire en ce que celle-ci, outre l'accroissement de chaleur intérieure, produit encore d'autres effets, tels que le travail moléculaire et le travail extérieur, s'il s'agit de la chaleur spécifique à pression constante, ou seulement le travail moléculaire, s'il s'agit de la chaleur spécifique à volume constant.

Puisqu'on admet que tout corps peut être réduit à l'état aériforme, et que ce n'est qu'alors que les forces d'attraction des molécules cessent de se faire sentir, il est évident que c'est dans cet état qu'il faut prendre le corps pour en mesurer la chaleur spécifique à volume constant; la valeur qu'on en obtiendra sera la valeur de c relative au corps.

Il résulte de tout ce qui précède que l'accroissement de chaleur interne d'un corps passant d'un état initial à un état final est exprimé par

$$H - H_0 = c\,(t - t_0).$$

Conséquemment l'accroissement du travail intérieur sera

$$I - I_0 = \int_{v_0}^{v} \left(t\,\frac{dp}{dt} - p \right) dv.$$

L'accroissement du travail extérieur est d'ailleurs

$$T - T_0 = \int_{v_0}^{v} p\, dv.$$

Nous voilà donc parvenus à séparer la chaleur intérieure du travail intérieur et du travail extérieur.

Si l'on part de l'état correspondant à une chaleur intérieure nulle, pour lequel on a $t_0 = 0$, on trouve

$$H = ct,$$

$$I - I_0 = \int_{V}^{v} \left(t \frac{dp}{dt} - p\right) dv,$$

$$T - T_0 = \int_{V}^{v} p\, dv,$$

V étant le volume qui correspond au zéro absolu. La valeur de ce volume est indéterminée, de manière qu'en laissant ces formules sous cette forme on ne saurait déterminer les valeurs de $I - I_0$ et de $T - T_0$ à partir du zéro absolu. Nous pouvons éviter cette indétermination au moyen de la valeur trouvée (21) pour la fonction thermodynamique lorsqu'on prend pour variables indépendantes p et t, fonction qui est exprimée par

$$\chi = k \log t - A \int \frac{dv}{dt}\, dp.$$

En effet on a alors

$$dQ = t\,d\chi = k\,dt - At\,dt \int \frac{d^2v}{dt^2}\,dp - At\frac{dv}{dt}dp,$$

et, par suite,

$$dU = dQ - Ap\,dv = k\,dt - A\,d(pv) - A\,d.\int\left(t\frac{dv}{dt} - v\right)dp.$$

En comparant cette équation avec

$$dU = cdt + A\,dI,$$

on trouve

$$dI = \frac{k-c}{A}\,dt - d\,(pv) - d.\int\left(t\frac{dv}{dt} - v\right)dp;$$

d'où l'on déduit, en intégrant,

$$I - I_0 = \frac{k-c}{A}(t-t_0) - pv + p_0 v_0 - \int_{p_0}^{p}\left(t\frac{dv}{dt} - v\right)dp.$$

Si l'on fait partir l'intégration du zéro absolu, il vient

$$I - I_0 = \frac{k-c}{A}\,t - pv - \int_0^p\left(t\frac{dv}{dt} - v\right)dp,$$

car à ce point la pression doit être nulle.

Quant au travail extérieur, on aura

$$T - T_0 = pv - p_0 v_0 - \int_{p_0}^{p} vdp,$$

et, en le faisant partir du zéro absolu,

$$T - T_0 = pv - \int_0^p v\,dp.$$

La somme des deux quantités de chaleur consommées au travail intérieur et au travail extérieur a pour expression

$$dQ - dH = At \frac{dp}{dt} dv + At\, dt \int \frac{d_2 p}{dt^2} dv,$$

d'où l'on tire

$$\frac{dQ - dH}{t} = A \frac{dp}{dt} dv + A\, dt \int \frac{d_2 p}{dt^2} dv.$$

Cette quantité

$$\frac{dQ - dH}{t}$$

est appelée par M. Clausius *disgrégation du corps* et désignée par dZ, dans son Mémoire : *Sur l'application du théorème de l'équivalence des transformations au travail intérieur*, inséré dans le *Journal de mathématiques pures et appliquées* de M. Liouville, série 2e, t. VII, année 1862. On a donc

$$dZ = A \frac{dp}{dt} dv + A\, dt \int \frac{d^2 p}{dt^2} dv = A\, d. \int \frac{dp}{dt} dv,$$

d'où l'on déduit

$$Z = A \int \frac{dp}{dt} dv.$$

On voit par là qu'il y a entre la fonction thermodynamique φ et la fonction Z, la relation

$$\varphi = c \log t + Z.$$

Selon M. Clausius il n'y a point identité entre la quantité $\frac{1}{A} Z$ et la fonction

$$F = \int \frac{dp}{dt} dv$$

employée par M. Rankine. A la page 229 de son *Mémoire* M. Clausius donne pour déterminer Z l'équation différentielle

$$(14)\qquad \frac{1}{A}\,dZ = \frac{1}{t}\frac{dI}{dt}\,dt + \frac{dp}{dt}\,dv.$$

Si nous ne nous trompons, l'identité existe néanmoins. En effet, si l'on substitue dans l'équation (14) de M. Clausius la valeur que nous avons trouvée

$$I = \int \left(t\frac{dp}{dt} - p\right) dv,$$

il vient

$$\frac{1}{A}\;dZ = dt\int \frac{d^2p}{dt^2}\,dv + \frac{dp}{dt}\,dv,$$

ou bien

$$\frac{1}{A}\,dZ = d.\int \frac{dp}{dt}\,dv,$$

d'où l'on tire, en intégrant,

$$\frac{1}{A}\,Z = \int \frac{dp}{dt}\,dv.$$

Ainsi il nous paraît que l'identité contestée par M. Clausius existe réellement.

23. Si nous examinons les bases sur lesquelles sont établies les formules que nous venons d'obtenir dans ce chapitre III, nous voyons que les équations (I), (1), (2) n'impliquent que l'existence du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail mécanique, admis aujourd'hui par tout le monde, et l'axiome sur l'impossibilité d'obtenir d'une

source de chaleur un travail quelconque si l'on ne dispose d'une source plus froide. Les équations suivantes supposent l'existence d'un corps qui obéisse aux lois des gaz parfaits. Des gaz connus, ceux qui ne sont pas très-éloignés de leur point de liquéfaction, comme l'acide carbonique, s'écartent légèrement de ces lois ; mais ceux qui, comme l'hydrogène, sont très-éloignés de leur point de liquéfaction obéissent parfaitement à ces lois. Il nous suffit qu'il existe dans la nature un seul corps qui les suive, pour en conclure que la fonction de Carnot est égale à la température absolue.

Nous avons supposé, en outre, pour déterminer la fonction arbitraire qui entre dans la fonction thermodynamique, que tous les corps de la nature peuvent, au moyen de la chaleur, passer à l'état de gaz parfait.

Quoiqu'il existe des corps réfractaires à nos moyens, nous sommes autorisés cependant à induire de toutes les expériences connues que tous les corps convergent, à mesure que leur température s'élève, vers cet état de gaz parfait; ce qui suffit pour nos raisonnements.

On connaît, par les trav
la quantité de chaleur nécessa
transformation des corps d'un
Nous désignerons par r cette
physiciens appellent *chaleur lat*
nant — le nombre de calories q
quer à un kilogramme de liqui
ture t pour le convertir entière
sous la pression constante p de
répond à la même température

Concevons dans un vase
kilogramme d'eau dont la parti
de vapeur, et par suite la partie
liquide.

Lorsque le volume v du m
de vapeur croît de dv pendant qu
reste constante, la quantité de
substance absorbe est exprimée p

$$r\frac{dm}{dv}\,dv.$$

Nous avons, d'autre part, (2
quantité de chaleur l'expression

$$M\,dv - t\frac{dp}{dt}\,dv.$$

Eu égard à la valeur de M
cas, on aura

$$r\frac{dm}{dv} = At\frac{dp}{dt}.$$

à volume constant N et à pression constante K sont des constantes, c'est-à-dire qu'on a

$$N = c, \; K = k.$$

De l'équation de dilatabilité et d'élasticité on tire

$$\frac{dp}{dt} = \frac{R}{v},$$

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{Rt}{v^2} = -\frac{p}{v}.$$

D'après cela la fonction thermodynamique (3) devient

$$\varphi = c \log t + AR \int \frac{dv}{v},$$

et, en intégrant, à partir d'un état initial (v_0, t_0),

$$\varphi - \varphi_0 = \log \left(\frac{t}{t_0}\right)^c \left(\frac{v}{v_0}\right)^{AR}.$$

Nous avons trouvé (18) l'équation

$$AR = K - N,$$

qui dans le cas présent devient

$$AR = k - c.$$

On aura donc

$$\varphi - \varphi_0 = \log \left(\frac{v}{v_0}\right)^{k-c} \left(\frac{t}{t_0}\right)^c.$$

Les quantités de chaleur M, N, P, X, K, Y prendront les valeurs

$$M = t\,\frac{d\varphi}{dv} = \frac{(k-c)\,t}{v} = Ap\,,$$

$$N = t\,\frac{d\varphi}{dt} = c\,;$$

$$P = \frac{M}{\frac{dp}{dv}} = -A\,v\,,$$

$$X = \frac{N}{\frac{dp}{dt}} = \frac{cv}{R}\,,$$

$$K = N - M\,\frac{\frac{dp}{dt}}{\frac{dp}{dv}} = k\,,$$

$$Y = M - N\,\frac{\frac{dp}{dv}}{\frac{dp}{dt}} = \frac{kp}{R}\,.$$

L'accroissement dQ (4) de la chaleur à fournir pour faire passer le gaz de l'état v, t à l'état $v + dv$, $t + dt$, deviendra

$$dQ = cdt + Apdv\,.$$

Cette chaleur se décompose, en ses diverses parties, de la manière suivante

$$dH = cdt\,,$$

$$dI = 0\,,$$

$$dT = pdv.$$

DES VAPEURS

25. Nous avons déjà signalé le fait (7) qu'au moment où les corps changent d'état, la pression dépend uniquement de la température; de sorte que, tant que la substance dont il s'agit n'a pas changé en entier d'état, au lieu de la relation

$$p = f(v, t),$$

on a simplement

$$p = F(t).$$

Le volume de l'unité de poids de la substance, dans ses deux états différents en contact, ne dépend aussi que de la température.

Pour fixer les idées et éviter les circonlocutions, nous supposerons qu'il s'agit de l'eau liquide en contact avec sa vapeur; mais tout ce que nous dirons s'applique à tout liquide en contact avec sa vapeur, ainsi qu'à tout solide en contact avec la même substance, soit à l'état liquide, soit à l'état de vapeur.

Puisque le volume v d'un mélange d'eau et de vapeur, pesant un kilogramme, est indépendant de la température t, la fonction thermodynamique (3) deviendra

$$\varphi = c \log t + A v \frac{dp}{dt} + const.$$

On connaît, par les travaux des physiciens, la quantité de chaleur nécessaire pour opérer la transformation des corps d'un état à un autre. Nous désignerons par r cette quantité que les physiciens appellent *chaleur latente*, en la définissant — le nombre de calories qu'il faut communiquer à un kilogramme de liquide à la température t pour le convertir entièrement en vapeur, sous la pression constante p de la vapeur qui correspond à la même température t.

Concevons dans un vase de volume v un kilogramme d'eau dont la partie m soit à l'état de vapeur, et par suite la partie $1 - m$ à l'état liquide.

Lorsque le volume v du mélange d'eau et de vapeur croît de dv pendant que la température reste constante, la quantité de chaleur que la substance absorbe est exprimée par

$$r \frac{dm}{dv} dv .$$

Nous avons, d'autre part, (20) pour la même quantité de chaleur l'expression

$$M\, dv = t \frac{d\varphi}{dv} dv .$$

Eu égard à la valeur de φ propre de notre cas, on aura

$$r \frac{dm}{dv} = A t \frac{dp}{dt} .$$

La fonction thermodynamique deviendra par conséquent

$$\varphi = c \log t + \frac{r}{t}\frac{dm}{dv}v + const.$$

Si l'on désigne par s le volume d'un kilogramme de vapeur saturée, par σ le volume d'un kilogramme d'eau liquide, on aura

$$v = ms + (1 - m)\sigma;$$

d'où l'on tire, en différentiant par rapport à v, et en ayant égard à ce que s et σ sont des fonctions de la température seule,

$$\frac{dm}{dv} = \frac{1}{s - \sigma}.$$

En substituant cette valeur dans la fonction φ, on obtient

$$\varphi = c \log t + \frac{r}{t}\left(\frac{v}{s - \sigma}\right) + const.;$$

et, en remplaçant v par sa valeur,

$$\varphi = c \log t + \frac{r}{t}\left(\frac{\sigma}{s - \sigma}\right) + \frac{mr}{t} + const.$$

La quantité de chaleur absorbée par le mélange pour passer de l'état (v, t) à l'état $(v + dv, t + dt)$, sera donc exprimée par

$$dQ = td\varphi = cdt + td.\left\{\frac{\sigma r}{t(s - \sigma)}\right\} + td\left(\frac{mr}{t}\right).$$

Lorsqu'on a $m = o$, toute l'eau est à l'état liquide, et alors

$$dQ = cdt + td.\left\{\frac{\sigma r}{t(s-\sigma)}\right\}$$

exprimera la chaleur absorbée par un kilogramme d'eau liquide pour passer de la température t à la température $t + dt$, en restant continuellement sous la pression qu'a la vapeur saturée à cette température t. Désignons par $C\,d\,t$ cette quantité de chaleur, de telle sorte qu'on ait

$$Cdt = cdt + t\,d.\left\{\frac{\sigma r}{t(s-\sigma)}\right\},$$

il viendra

$$dQ = Cdt + t\,d\left(\frac{mr}{t}\right),$$

et

$$\varphi = \int \frac{C\,dt}{t} + \frac{mr}{t}.$$

La quantité C est appellée ordinairement chaleur spécifique de l'eau, mais improprement, puisqu'elle comprend en outre la chaleur consommée au travail intérieur et au travail extérieur développés dans le passage de l'eau de la température t à la température $t + dt$, sous la pression correspondante de la vapeur au *maximum*.

Lorsqu'on a $m = 1$, toute la substance est à l'état de vapeur, et alors

$$dQ = C\,dt + t\,d\left(\frac{r}{t}\right)$$

exprimera la chaleur absorbée par la vapeur pour passer de la température t à la température $t+dt$, en restant toujours saturée. Si l'on désigne cette quantité par hdt, on aura

$$hdt = Cdt + t\, d\left(\frac{r}{t}\right).$$

En effectuant la différentiation, et divisant par dt, on obtient

$$h - C = \frac{dr}{dt} - \frac{r}{t},$$

équation qui peut servir à déterminer h quand r et C sont données en fonction de t, comme elles le sont par les expériences de M. Regnault.

Pour comprendre la signification de la quantité h, qui est nommée par quelqu'un chaleur spécifique de la vapeur saturée, on doit remarquer que quand on chauffe de la vapeur saturée, elle cesse d'être saturée et se surchauffe; mais pour la faire revenir à l'état de vapeur saturée pendant qu'elle a la nouvelle température, il faut la comprimer d'une certaine quantité. Pendant l'échauffement on aura communiqué à la vapeur une certaine quantité de chaleur, et pendant la compression une partie de cette chaleur sera déchargée. Cela posé, h représente l'excès de la quantité de chaleur dépensée sur celle qui est restituée, lorsqu'on élève d'un degré la température d'un kilogramme de vapeur, en le maintenant à l'aide d'une compression convenable à l'état de saturation.

Des formules que nous ven
peut tirer deux conséquences très-r
lesquelles nous allons nous arrêter

26. L'équation

$$r \frac{dm}{dv} = A t \frac{dp}{dt},$$

qui, eu égard à la valeur

$$\frac{dm}{dv} = \frac{1}{s - \sigma},$$

devient

$$\frac{r}{s - \sigma} = A t \frac{dp}{dt},$$

d'où l'on tire

$$dt = \frac{A t (s - \sigma)}{r} dp,$$

permet de calculer la variation qu'un
de pression produit dans la tempér
bullition ou de la fusion quand la
et les densités du corps dans ses d
connues.

Lorsque le volume de la sub
solide excède celui de la même su
liquide, c'est-à-dire lorsque la substan
ne se liquéfiant, comme c'est le c
l'antimoine, la fonte, on a $s < \sigma$, e
dans le sens contraire de dp: de sorte
pérature de la fusion est abaissée p
sement de pression.

Ce résultat, en ce qui concerne l'eau, fut signalé pour la première fois par M. James Thomson, comme une conséquence de la théorie de Carnot (*Edinburgh Transactions, vol.* XVI), et fut ensuite vérifié par M. William Thomson au moyen de l'expérience.

Pour l'eau on a les données suivantes:

Volume de 1 kilogr. d'eau	$s = 0{,}001.000.1$ m.cub.
Volume de 1 kilogr. de glace	$\sigma = 0{,}001.087$ » »
Chaleur latente de fusion	$r = 79{,}035$ calories.
Température de la fusion	$t = 274$ degrés cent.
Pression atmosphérique	$p = 10.333$ kilogr.

Avec ces valeurs, en prenant pour l'équivalent calorifique

$$A = \frac{1}{425} \text{ calories,}$$

on trouve

$$-\frac{dt}{dp} = 0{,}000.000.708.86\,;$$

c'est la quantité dont le point de fusion est abaissé pour chaque kilogramme d'accroissement de la pression sur un mètre carré. Une atmosphère étant égale à 10.333 kilogrammes par mètre carré, on aura, pour l'abaissement du point de fusion par atmosphère,

$$10.333\left(-\frac{dt}{dp}\right) = 0{,}007.325 \text{ degrés cent.}$$

Au contraire, les substances qui se contractent en se solidifiant, ont leur point de fusion élevé par un accroissement de pression. C'est ce qui a été confirmé par les expériences de Bunsen sur la paraffine et le blanc de baleine, et par celles de Hopkins sur la cire, la stéarine et le soufre.

27. De la formule

$$h = \frac{dr}{dt} - \frac{r}{t} + C$$

on déduit un fait signalé la première fois par MM. Clausius et Rankine, d'après des considérations théoriques, et confirmé depuis expérimentalement par M. Hirn, fait qui consiste en ce que, si de la vapeur d'eau saturée est enfermée dans une enveloppe imperméable à la chaleur, et qu'on dilate cette vapeur en lui opposant toujours une résistance égale à sa force élastique, une partie de la vapeur se transforme en eau, et, au contraire, si on la comprime elle devient surchauffée.

En effet, d'après les expériences de M. Regnault, on a pour l'eau, entre les températures de 0° et de 230°,

$$C = 1 + 0{,}000.04T + 0{,}000.000.9\ T^2,$$

$$r = 606{,}5 - 0{,}695\ T - 0{,}000.02\ T^2 - 0{,}000.000.3\ T^3,$$

en désignant par T la température centigrade au-dessus de la glace fondante, c'est-à-dire en faisant

$$T = t - 274.$$

On tire de là

$$\frac{dr}{dt} + C = 0,305,$$

et, par suite,

$$h = 0,305 - \frac{606,5 - 0,695\,T - 0,000.02\,T^2 - 0,000.000.3\,T^3}{274 + T}.$$

Pour $T = 0°$, on trouve

$$h = -1,91,$$

et pour $T = 230°$,

$$h = -0,57.$$

Il s'ensuit que la valeur de h est négative pour toutes les températures auxquelles s'appliquent les formules empiriques de M. Regnault.

Or, d'après la définition de h, cela veut dire que la quantité de chaleur que la vapeur décharge lors de la compression pour se maintenir saturée, est plus grande que celle dont elle a besoin pour augmenter de température.

Conséquemment, si dans un vase où il n'existe pas d'eau à l'état liquide, on comprime une certaine quantité de vapeur saturée, il faudra continuellement lui enlever de la chaleur pour que cette vapeur reste à l'état de saturation, à mesure que sa température s'élèvera; et, au contraire, si l'on dilate de la vapeur saturée, dans un vase où il n'existe pas d'eau à l'état liquide, il faudra lui fournir de la chaleur pour empêcher une partie de cette

vapeur de se transformer en liquide, à mesure que sa température s'abaissera.

Si, dans le premier cas, on n'enlève pas continuellement de la chaleur, la vapeur deviendra surchauffée par l'effet de la réduction de volume; et si, dans le second cas, on ne fournit pas continuellement de la chaleur, la vapeur sera partiellement liquéfiée par l'effet de l'expansion.

28. Cependant il ne faudrait point croire que cette propriété de la vapeur d'eau soit partagée par toutes les vapeurs. Par exemple on a pour l'éther, suivant M. Regnault, entre 0° et 120°,

$$C = 0{,}529 + 0{,}000.591.74\ T,$$

$$r = 94 - 0{,}079\ T - 0{,}000.851.37\ T^2;$$

d'où l'on tire

$$\frac{dr}{dt} + C = 0{,}450 - 0{,}001.111\ T.$$

On aura donc

$$h = 0{,}450 - 0{,}001.111 - \frac{94 - 0.079\,T - 0.000.851.37\ T^2}{274 + T}.$$

Pour $T=0$, on obtient

$$h = 0{,}107,$$

et, pour

$$T = 120,$$

$$h = 0{,}133.$$

Donc la valeur de h est positive pour toutes les températures auxquelles les formules empiriques sont applicables : il en résulte que la vapeur d'éther doit se comporter tout autrement que la vapeur d'eau, qu'elle doit être partiellement précipitée par la compression et se surchauffer par la dilatation, sans addition ni soustraction de chaleur.

29. Les résultats précédents supposent que la vapeur soit toujours sèche; mais lorsqu'elle est mélangée d'une certaine quantité de liquide, des effets contraires peuvent se produire, comme nous allons le faire voir.

Nous avons trouvé (25) que la chaleur nécessaire pour porter un mélange d'eau liquide et de vapeur de la température t et du volume v à la température $t + dt$ et au volume $v + dv$, est exprimée par

$$dQ = C\,dt + t\,d\left(\frac{mr}{t}\right),$$

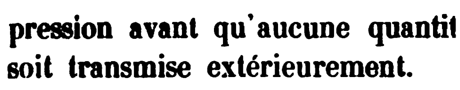
ou bien, en effectuant la différentiation indiquée, par

$$dQ = \left\{C + m\left(\frac{dr}{dt} - \frac{r}{t}\right)\right\} dt + r\,dm,$$

expression qui devient, eu égard à la valeur de h,

$$dQ = \{\,C - m\,(C - h)\,\}\,dt + r\,dm.$$

Supposons maintenant qu'on demande la quantité de chaleur à ajouter afin que la proportion pondérale de vapeur et de liquide reste in-



pression avant qu'aucune quantit
soit transmise extérieurement.

32. Pour les gaz la fonction th
étant connue, il devient facile d
loi suivant laquelle la températu
volume et avec la pression, dans
ne reçoit ni ne donne jamais au

Nous avons pour les gaz (2·

$$\varphi - \varphi_0 = log \left(\frac{t}{t_0}\right)^c \left(\frac{v}{v_0}\right)^{k-}$$

La fonction φ devant être co

$$log \left(\frac{t}{t_0}\right)^c \left(\frac{v}{v_0}\right)^{k-c} = 0,$$

et, par suite,

$$\left(\frac{t}{t_0}\right)^c \left(\frac{v}{v_0}\right)^{k-c} = 1;$$

d'où l'on déduit, en posant

$$\frac{k}{c} = \gamma,$$

[illegible]

ce qui donne la loi suivant laq
ture varie avec le volume

Le contraire aura lieu dans le cas d'une compression.

Nous avons vu que pour l'eau la valeur de h est négative entre $T = 0$ et $T = 230°$; il s'ensuit que pour l'eau on a entre ces limites

$$\frac{C}{C-h} < 1.$$

Lorsque la vapeur est parfaitement sèche, c'est-à-dire qu'il n'existe point d'eau en contact avec la vapeur, on a

$$m = 1:$$

de sorte qu'on aura

$$m > \frac{C}{C-h};$$

ce qui nous montre que nous devons ajouter de la chaleur afin qu'il ne se précipite point de vapeur lors de l'expansion. Au contraire nous devons en soustraire quand on comprime la vapeur, si nous voulons la maintenir à l'état de saturation. C'est ce que nous avions trouvé plus haut.

Mais lorsque la vapeur est mélangée avec de l'eau, les effets contraires ont lieu, si

$$m < \frac{C}{C-h}.$$

Dans le cas où l'on a

$$m = \frac{C}{C-h},$$

une variation de volume infiniment petite, sans

addition ni soustraction de chaleur, ne donne lieu à aucune liquéfaction de vapeur ou vaporisation d'eau.

Notons que C et h étant des fonctions de t, les proportions d'eau et de vapeur pour que cet effet ait lieu varient avec la température. D'après les valeurs de C et h données précédemment, la valeur de la fonction

$$\frac{C}{C-h} = \frac{1}{1-\frac{h}{C}}$$

croît à mesure que la température augmente. Ainsi la proportion dans laquelle doit se trouver la vapeur d'eau pour qu'aucune précipitation ni vaporisation n'ait lieu, pendant une variation infiniment petite de volume, est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

CHAPITRE V.

DILATATION DES CORPS SANS ADDITION NI SOUSTRACTION DE CHALEUR.

---

30. Un corps en se dilatant peut avoir à surmonter une résistance constamment égale à sa force élastique, ou une résistance moindre que sa force élastique. Dans le premier cas, le corps en se dilatant exécute un travail et ses particules n'acquièrent aucune vitesse sensible. Dans le second, le travail développé est moindre et les particules du corps acquièrent une vitesse finie. Lorsque cette vitesse s'éteint par le frottement mutuel des molécules du corps, la force vive qui y correspond est transformée par ce moyen en chaleur; ainsi, par exemple, si l'on met en communication deux vases, l'un vide, l'autre rempli d'air à une température et à une pression données, et si on laisse l'air se précipiter de celui-ci dans le premier,

Tant que la vapeur est saturée p n'est fonction que de t de manière qu'on aura

$$p\,dv = d(pv) - v\frac{dp}{dt}dt,$$

ou bien, eu égard à

$$\frac{dp}{dt} = \frac{J}{s-\sigma}\cdot\frac{r}{t},$$

$$p\,dv = d(pv) - J\frac{v}{s-\sigma}\cdot\frac{r\,dt}{t};$$

et puisque

$$v = \sigma + m(s-\sigma),$$

s et σ n'étant fonction que de t, on obtient

$$p\,dv = d\{mp(s-\sigma)\} - J\frac{mr\,dt}{t} + p\frac{d\sigma}{dt}dt.$$

Telle est l'expression de l'élément du travail produit par la détente d'un mélange d'eau et de vapeur.

Si nous introduisons maintenant la condition que ce mélange ne reçoive ni ne décharge aucune chaleur, en vertu de laquelle on a

$$C\,dt + t\,d\frac{mr}{t} = 0,$$

on obtiendra

$$p\,dv = d\{mp(s-\sigma)\} [illegible] dt + p\frac{d\sigma}{dt}dt:$$

constant et à pression constante et les coefficients de dilatation et de compressibilité, quantités qui sont données directement par l'expérience.

La chaleur à transmettre à un corps pour que son volume et sa température s'accroissent de *dv* et de *dt*, est (16)

$$dQ = M\,dv + N\,dt,$$

ou bien, en remplaçant *M* per sa valeur résultant du second principe de la Thermodynamique,

$$dQ = A\,t\,\frac{dp}{dt}\,dv + N\,dt.$$

Dans le cas où le corps ne reçoit ni n'émet aucune quantité de chaleur, on a

$$A\,t\,\frac{dp}{dt}\,dv + N\,dt = 0;$$

d'où l'on tire

$$dt = -\frac{At}{N}\,\frac{dp}{dt}\,dv$$

pour l'abaissement de température *dt* correspondant à un accroissement de volume *dv*.

La chaleur à transmettre à un corps pour augmenter sa pression et sa température de *dp* et de *dt*, est (20)

$$P\,dp + K\,dt;$$

en remplaçant *P* par sa valeur déduite du second

théorème de la Thermodynamique, et en égalant à zéro, il vient

$$K\,dt - At\,\frac{dv}{dt}\,dp = 0,$$

d'où l'on tire

$$dt = \frac{At}{K}\frac{dv}{dt}\,dp$$

pour l'expression du changement de température produit par un changement infinement petit de pression.

Pour les corps qui se contractent pendant que leur température s'élève, tels que l'eau entre 0° et 4°, le caoutchouc, etc. $\frac{dv}{dt}$ est négatif; alors dt est de signe contraire à dp, ce qui indique que la compression subite produit dans ces corps un abaissement de température, et au contraire l'extension produit une élévation de température. On peut vérifier aisément ce résultat avec une lanière de caoutchouc qu'on tend rapidement en l'approchant des lèvres. On constatera ainsi que l'allongement résultant d'une traction en élève la température.

On trouverait, au contraire, un abaissement de température en allongeant un fil métallique.

Pour l'application des formules précédentes aux substances solides ou liquides, il est plus commode de leur donner une autre forme.

Soit α le coefficient de dilatation pour chaque degré de température, la pression restant constante; soit β le coefficient de compressibilité à température constante, nous aurons

$$\frac{dv}{dt} = \alpha v \qquad (p \text{ constant})$$

$$\frac{dv}{dp} = -\beta v \qquad (t \text{ constant})$$

Lorsque v est constant, on a

$$\frac{dv}{dt} dt + \frac{dv}{dp} dp = 0,$$

d'où l'on tire

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\frac{dv}{dt}}{\frac{dv}{dp}},$$

ou bien, eu égard aux valeurs précédentes des dérivées de v par rapport à t et à p,

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\alpha}{\beta}.$$

En substituant ces valeurs dans les expressions de dt, trouvées plus haut, il vient

$$dt = -\frac{At}{N} \cdot \frac{\alpha}{\beta} \cdot dv ,$$

$$dt = \frac{At}{K} \alpha v \, dp$$

pour l'élévation de température due à la com-

pression avant qu'aucune quantité de chaleur ne soit transmise extérieurement.

32. Pour les gaz la fonction thermodynamique étant connue, il devient facile de déterminer la loi suivant laquelle la température varie avec le volume et avec la pression, dans le cas où le gaz ne reçoit ni ne donne jamais aucune chaleur.

Nous avons pour les gaz (24)

$$\varphi - \varphi_0 = log\left(\frac{t}{t_0}\right)^c\left(\frac{v}{v_0}\right)^{k-c}.$$

La fonction φ devant être constante, on aura

$$log\left(\frac{t}{t_0}\right)^c\left(\frac{v}{v_0}\right)^{k-c} = 0,$$

et, par suite,

$$\left(\frac{t}{t_0}\right)^c\left(\frac{v}{v_0}\right)^{k-c} = 1;$$

d'où l'on déduit, en posant

$$\frac{k}{c} = \gamma,$$

$$\frac{t}{t_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma-1},$$

ce qui donne la loi suivant laquelle la température varie avec le volume.

Pour trouver la loi qui règle la pression, rappelons-nous qu'on a

$$pv = Rt \quad \text{et} \quad p_0 v_0 = Rt_0;$$

d'où

$$\frac{v_0}{v} = \frac{p}{p_0} \cdot \frac{t_0}{t}.$$

En substituant, on obtient

$$\frac{t}{t_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}.$$

On trouvera enfin entre la pression et le volume la relation

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma}.$$

Ces relations entre la température, le volume et la pression d'un gaz qui se dilate sans recevoir et sans donner de la chaleur sont connues depuis longtemps.

33. Pour obtenir le travail mécanique exercé par un gaz dans ce cas particulier, on n'a qu'à remplacer p par $p_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma}$, dans l'expression,

$$T = \int_{v_0}^{v} p dv;$$

ce qui fournit

$$T = p_0 v_0^{\gamma} \int_{v_0}^{v} \frac{dv}{v^{\gamma}}.$$

En intégrant, il vient

$$T = \frac{p_c\, v_0}{\gamma - 1} \left\{ 1 - \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma - 1} \right\}.$$

On peut donner à cette expression de T les autres formes suivantes :

$$T = \frac{p_0\, v_0}{\gamma - 1} \left\{ 1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right\},$$

$$T = \frac{p_0 v_0}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{t}{t_0} \right),$$

$$T = \frac{1}{\gamma - 1} (p_0 v_0 - pv),$$

$$T = c\, J\, (t_0 - t).$$

34. Dans le cas où l'on dilate un mélange d'eau et de vapeur sous l'action d'une pression extérieure constamment égale à sa force élastique variable, sans addition ni soustraction de chaleur, on doit avoir (25)

$$\varphi = \int \frac{C\, dt}{t} + \frac{mr}{t} = const.$$

Si m_0, t_0, r_0 sont les valeurs initiales de m, t, r, on aura

$$\frac{mr}{t} - \frac{m_0\, r_0}{t_0} = \int_t^{t_0} \frac{C\, dt}{t}$$

pour la loi qui lie ces quantités entre elles. Puis

que r et C sont des fonctions de t seule, on en tirera

$$m = \frac{t}{r}\left(\frac{m_0 r_0}{t_0} - \int_{t_0}^{t} \frac{C\,dt}{t}\right)$$

pour la valeur de m en fonction de t.

Pour avoir la valeur du volume v en fonction de la température t, il suffira d'introduire la valeur précédente de m dans l'équation

$$v = \sigma + m(s - \sigma) = \sigma + \frac{mr}{At\frac{dp}{dt}}\,.$$

Il en résulte

$$v = \sigma + \frac{J}{\frac{dp}{dt}}\left\{\frac{m_0 r_0}{t_0} - \int_{t_0}^{t} \frac{C\,dt}{t}\right\}.$$

A l'aide de cette équation on pourra déterminer la température après la dilatation d'un mélange de vapeur et d'eau, quand les quantités C, r, σ, p sont données en fonction de t. En substituant ensuite la valeur de t ainsi trouvée, dans l'expression de m, on obtiendra la proportion pondérale de vapeur après l'expansion.

On pourrait à l'aide de ces équations vérifier numériquement les faits signalés à l'art. 29.

35. Le travail externe développé par le mélange, pendant que son volume croît de dv, est

$$p\,dv.$$

Tant que la vapeur est saturée p n'est fonction que de t, de manière qu'on aura

$$p\,dv = d\,(pv) - v\,\frac{dp}{dt}\,dt,$$

ou bien, eu égard à

$$\frac{dp}{dt} = \frac{J}{s-\sigma}\cdot\frac{r}{t},$$

$$p\,dv = d\,(pv) - J\,\frac{v}{s-\sigma}\cdot\frac{r\,dt}{t};$$

et puisque

$$v = \sigma + m\,(s-\sigma),$$

s et σ n'étant fonction que de t, on obtient

$$p\,dv = d\,\{\,mp\,(s-\sigma)\,\} - J\,\frac{mrdt}{t} + p\,\frac{d\sigma}{dt}\,dt.$$

Telle est l'expression de l'élément du travail produit par la détente d'un mélange d'eau et de vapeur.

Si nous introduisons maintenant la condition que ce mélange ne reçoive ni ne décharge aucune chaleur, en vertu de laquelle on a

$$C\,dt + td\left(\frac{mr}{t}\right) = 0,$$

on obtiendra

$$p\,dv = d\,\{\,mp\,(s-\sigma)\,\} - J\,d\,(mr) - J\,C\,dt + p\,\frac{d\sigma}{dt}\,dt;$$

d'où l'on déduit, en intégrant,

$$\int_{v_0}^{v} p\,dv = mp(s-\sigma) - m_0 p_0 (s_0 - \sigma_0) - J(mr - m_0 r_0)$$

$$- J\int_{t_0}^{t} C\,dt + \int_{t_0}^{t} p\frac{d\sigma}{dt}\,dt,$$

ou bien, en ayant égard aux équations

$$s - \sigma = J\frac{r}{t\frac{dp}{dt}},$$

$$\frac{mr}{t} - \frac{m_0 r_0}{t_0} = \int_{t}^{t_0} \frac{C\,dt}{t},$$

$$T = J\frac{m_0 r_0}{t_0}\left\{\frac{p}{\frac{dp}{dt}} - \frac{p_0}{\left(\frac{dp}{dt}\right)_0} + t_0 - t\right\} + J\left\{t - \frac{p}{\frac{dp}{dt}}\right\}\int_{t_0}^{t} \frac{C\,dt}{t}$$

$$- J\int_{t_0}^{t} C\,dt + \int_{t_0}^{t} p\frac{d\sigma}{dt}\,dt.$$

36. L'expansion d'un fluide élastique, sous l'action d'une pression graduellement décroissante et constamment en équilibre avec sa force élastique variable, développe un travail mécanique et donne lieu, par conséquent, quand on ne fournit aucune chaleur du dehors, à la disparition d'une quantité de chaleur équivalente, dont est diminuée la chaleur

disponible du fluide qui est égale à la somme de la chaleur interne et de la chaleur correspondante au travail intérieur. Mais si l'expansion s'opère sans développement de travail mécaniqne extérieur, si l'espace limité qui contient le fluide est mis subitement en communication avec un autre espace limité absolument vide, la chaleur disponible de celui-ci, lorsque l'état de repos sera rétabli, après l'expansion terminée, n'aura subi, en définitive, aucune variation; car la chaleur employée à communiquer aux particules du fluide les vitesses avec lesquelles elles se précipitent d'un espace dans l'autre, sera intégralement restituée par leur frottement mutuel en se réduisant au repos.

La chaleur disponible U devant rester invariable après l'expansion libre d'un corps, nous aurons l'équation (22)

$$U - U_0 = c\,(t - t_0) + A\int_{v_0}^{v} \left(t\,\frac{dp}{dt} - p \right) dv = 0,$$

laquelle jointe à l'équation caractéristique du corps

$$p = f\,(v,\, t),$$

fournira la relation qu'auront entre elles les deux variables v, t après l'expansion libre sans addition ni soustraction de chaleur.

Appliquons ces équations aux gaz et aux vapeurs.

37. Pour les gaz on a

$$p\,v = R\,t,$$

d'où

$$\frac{dp}{dt} = \frac{R}{v},$$

et, par suite,

$$t\,\frac{dp}{dt} = \frac{Rt}{v} = p.$$

L'équation précédente, appliquée au gaz, prend donc la forme

$$c\,(t - t_0) = 0,$$

ou bien

$$t = t_0.$$

Ce résultat nous apprend que la température d'un gaz qui se dilate, sans produire du travail, reste invariable; c'est ce qui a été confirmé expérimentalement par MM. Joule et Regnault.

M. Joule ayant comprimé de l'air atmosphérique sous la pression de 22 atmosphères dans un récipient métallique, l'a laissé se précipiter de celui-ci dans un autre récipient de même capacité où l'on avait fait le vide. La force élastique de l'air se réduisit ainsi de 22 atmosphères à 11. Les thermomètres les plus délicats, immergés dans l'eau qui baignait les deux récipients, n'ont pu accuser la moindre variation de température occasionnée par la détente de l'air.

et de vapeur, sorti dans l'unité de temps, sera exprimé par Ωu et son poids par

$$\frac{\Omega u}{v}.$$

Les équations précédentes sont applicables à l'écoulement de la vapeur sortant d'une chaudière remplie seulement en partie d'eau et dont le reste est occupé par la vapeur maintenue à une pression constante par l'action du foyer. Elles s'appliquent aussi à l'écoulement du liquide par un orifice pratiqué en un point de la paroi de la chaudière situé au-dessous du niveau de l'eau.

Dans ce dernier cas on aura

$$m_0 = 0:$$

de sorte que la force vive du mélange d'eau et de vapeur à l'orifice sera

$$\frac{u^2}{2g} = J\int_t^{t_0} C\,dt - Jt\int_t^{t_0} \frac{C\,dt}{t} + p_0\sigma_0 - p\sigma$$
$$- \int_t^{t_0} p\,\frac{d\sigma}{dt}\,dt,$$

et la proportion pondérale m de vapeur contenue dans un kilogramme du mélange d'eau et de vapeur, sera

$$m = \frac{t}{r}\int_t^{t_0} \frac{C\,dt}{t}.$$

Le volume spécifique σ de l'eau liquide, ainsi que la quantité C, nommée ordinairement chaleur spécifique de l'eau liquide, varient assez peu pour les températures qui ont lieu dans les chaudières : on pourra donc les considérer comme des quantités constantes, en leur attribuant des valeurs moyennes entre celles qui conviennent aux températures extrêmes t_0 et t. En opérant de la sorte, on obtiendra

$$p_0 \sigma_0 - p \sigma = \frac{\sigma_0 + \sigma}{2}(p_0 - p),$$

$$\int_t^{t_0} p \frac{d\sigma}{dt} dt = 0,$$

$$\int_t^{t_0} C\, dt = C(t_0 - t),$$

$$\int_t^{t_0} \frac{C\, dt}{t} = C \log \frac{t_0}{t}.$$

On peut observer que le binôme

$$JC(t_0 - t) - JCt \log \frac{t_0}{t}$$

qui entre dans l'expression de la force vive du fluide à l'orifice d'écoulement est très approximativement égal à zéro: en effet, on a, en développant le logarithme,

$$\log \frac{t_0}{t} = \log\left(1 + \frac{t_0 - t}{t}\right) = \frac{t_0 - t}{t} + \text{etc.}$$

On aura donc la formule approximative

$$\frac{u^2}{2g} = \frac{J m_0 r_0}{t_0}(t_0 - t) + \frac{\sigma_0 + \sigma}{2}(p_0 - p)$$

pour le cas où les deux températures diffèrent peu l'une de l'autre.

44. Pour donner une application numérique des formules précédentes, supposons qu'une chaudière remplie en partie d'eau, et dont le reste est occupé par de la vapeur maintenue, par l'action du foyer, à la température constante de 150° au-dessus de la glace fondante (correspondante à la pression de 48690^k, 2 par mètre carré), soit mise, au moyen d'un orifice ouvert dans sa paroi, en communication avec l'atmosphère dont la pression reste invariablement égale à 10332^k, 9 par mètre carré. On demande quelle sera la vitesse d'écoulement et la composition, en vapeur et en eau liquide, du jet sortant de la chaudière, au moment où il arrive à la pression extérieure,

1° Dans le cas où l'orifice est situé au-dessous du niveau de l'eau;

2° Dans le cas où l'orifice est situé au-dessus du même niveau.

Les données numériques sont ici

$$t_0 = 150 + 274 = 424^\circ,$$
$$t = 100 + 274 = 374^\circ,$$
$$p_0 = 48690^k{,}2,$$
$$p = 10332^k{,}9.$$

De plus on doit faire

$$m_0 = 0 ,$$

dans le cas où l'écoulement a lieu par l'orifice inférieur, et

$$m_0 = 1 ,$$

dans le cas où l'écoulement se fait par l'orifice supérieur.

Les volumes σ_0, σ du kilogramme d'eau liquide à 150° et à 100°, sous les pressions correspondantes, diffèrent assez peu pour qu'on puisse prendre

$$\sigma_0 = \sigma = 0^{mc},00104.$$

Suivant les expériences de M. Regnault, on a

$$C = 1 + 0,000.04\ T + 0,000.000.9\ T^2 ,$$

$$r = 606,5 - 0,695\ T - 0,000.02\ T^2 - 0,000.000.3\ T^3 ,$$

où l'on a

$$T = t - 274.$$

Nous prendrons

$$J = 425^{km}.$$

Avec ces valeurs on trouve

$$\int_t^{t_0} C\,dt = 50,9625 ,$$

$$\int_t^{t_0} \frac{C\,dt}{t} = 0,127886 ,$$

$$p_0\,\sigma_0 - p\,\sigma = 39,8916 ,$$

$$r_0 = 500^{cal},7875 ,$$

$$\frac{J\,r_0}{t_0}(t_0 - t) = 25098,4 .$$

Par conséquent la force vive avec laquelle l'eau s'écoulera par l'orifice au-dessous du niveau de l'eau sera

1371,47 kilogrammètres ;

et la force vive avec laquelle la vapeur s'écoulera par l'orifice au-dessus du niveau de l'eau sera

26469,9 kilogrammètres.

De sorte que la vitesse d'écoulement par un orifice au-dessous du niveau de l'eau sera de

$164^m,00$,

et par un orifice au-dessus du niveau de l'eau, de

$720^m,51$,

en supposant $g = 9^m, 80604$ (selon Bessel, à 45° de lat.).

On voit que la vitesse d'écoulement du jet sortant de la partie de la chaudière occupée par l'eau est plus de quatre fois moindre que la vitesse du jet sortant de la partie occupée par la vapeur.

Il nous faut maintenant trouver la composition du jet sortant de la chaudière.

Pour le cas de l'orifice au-dessous du niveau de l'eau, on a

$$m = \frac{t}{r} \int_t^{t_0} \frac{C\,dt}{t}.$$

On trouve

$$r = 536^{cal},5,$$

donc on a

$$m = 0^k,0892,$$

c'est-à-dire que le jet sortant de la chaudière, au moment où il arrive à la pression extérieure, est un mélange composé de $0^k,0892$ de vapeur et de $0^k,9108$ d'eau liquide.

Dans le cas de l'orifice au-dessus du niveau de l'eau, on a

$$m = \frac{t}{r}\left(\frac{r_0}{t_0} + \int_t^{t_0} \frac{C\,dt}{t}\right).$$

En substituant les valeurs numériques précédemment déterminées, il vient

$$m = 0^k,9125 .$$

Le jet sortant de la chaudière est donc composé de $0^k,9125$ de vapeur et de $0^k,0875$ d'eau liquide.

45. Si le volume du fluide dont on veut déterminer l'écoulement, est considéré comme étant invariable, ainsi qu'on l'admet ordinairement dans le cas des liquides qui sont fort peu compressibles et dont la dilatation est très petite, on aura

$$v_0 = v \text{ et } dv = 0 .$$

Dans ce cas la formule générale qui donne

la force vive de 1^k de fluide sortant du réservoir, se réduit à

$$\frac{u^2}{2g} = v_0 (p_0 - p) + J(Q + U_0 - U),$$

lorsque $h=0$.

Il nous faut maintenant déterminer les valeurs de Q et de $U_0 - U$ relatives au cas où le volume reste constant.

En continuant à désigner par Ndt la chaleur à transmettre du dehors à un corps pour en augmenter la température de dt, pendant que son volume reste constant, on aura

$$Q = \int_{t_0}^{t} N dt .$$

En introduisant dans l'expression de N (19) la condition

$$dv = 0,$$

il vient

$$N = t F'(t) = c;$$

de sorte qu'on aura

$$Q = c(t - t_0).$$

La variation de la chaleur interne (22) se réduit, dans le même cas, à

$$U - U_0 = c(t - t_0).$$

On obtiendra donc, pour la force vive du fluide sortant du réservoir,

$$\frac{u^2}{2g} = v_0 (p_0 - p).$$

C'est la formule connue et généralement usitée de l'écoulement des fluides incompressibles. Elle implique nécessairement une soustraction de chaleur égale à

$$c (t_0 - t).$$

Dans les gaz, à cause de

$$p_0 v_0 = R t_0$$
$$pv = R t,$$

la chaleur qui doit être versée au dehors pour maintenir le volume constant, peut s'écrire sous la forme

$$\frac{cv_0}{R} (p_0 - p).$$

ce passage; T, le travail externe développé pendant le passage d'un état à l'autre; $F - F_0$, la force vive acquise pendant ce passage; A, l'équivalent calorifique du travail mécanique.

Cette équation est applicable au phénomène qui se passe dans le tir d'une arme à feu. Si nous prenons pour l'état initial celui où les gaz de la poudre prennent naissance et pour l'état final celui où le projectile arrive à la bouche de l'arme, la quantité Q sera égale à la quantité de chaleur absorbée par les parois de l'arme, prise avec le signe négatif. Le terme $H - H_0$ sera égal à

$$\varpi c (t - t_0),$$

en désignant par ϖ le poids de la charge brûlée depuis le commencement jusqu'à l'instant où le projectile atteint la tranche de la bouche; par c la capacité calorifique absolue des gaz de la poudre; par t_0 la température des gaz de la poudre à leur naissance; par t la température des mêmes gaz lorsque le projectile arrive à la bouche.

Quel que soit le mode de combustion de la charge de poudre dans l'arme à feu, qu'elle se consume instantanément ou successivement, les deux températures t_0, t seront toujours les mêmes. La première dépend de la composition de la poudre; elle est déterminée par la réaction chimique qui s'opère pendant que la poudre passe à l'état gazeux. La seconde ne dépend que du

la foı ive de 1^k de fluide sortant du réservoir, se ré à

$$\frac{}{g} = v_0(p_0 - p) + J(Q + U_0 - U),$$

lorsq $=0$.

ıs faut maintenant déterminer les valeurs et de $U - U$ relatives au cas où le volume res

En cont nt r par Ndt la chaleur à transmettr un corps pour en augmenter la tempé dt, pendant que son volume reste constaı ıra

$$Q = \quad t_0 .$$

En introduisant dans l'expression de N (19) la condition

$$dv = 0,$$

il vient

$$N = t\,F'(t) = c;$$

de sorte qu'on aura

$$Q = c\,(t - t_0).$$

La variation de la chaleur interne (22) se réduit, dans le même cas, à

$$U - U_0 = c\,(t - t_0).$$

l'intégrale $\int u^2 \, d\mu$ devra s'étendre à toute la masse gazeuse depuis le fond de l'âme, jusqu' à la tranche de la bouche ; l'integrale $\int R \, ds$ devra s'étendre depuis la position initiale du projectile contre la charge, jusqu'à son arrivée à la bouche.

On aura donc, quel que soit le mode de combustion de la poudre, l'équation

$$M V^2 + M' V'^2 + \int u^2 \, d\mu + 2 \int R \, d s = 2 J \varpi c (t_0 - t)$$
$$+ 2JQ - 2JP (v - v_1),$$

$J = \frac{1}{A}$ étant l'équivalent mécanique de la chaleur.

Les vitesses V, V', u sont liées ensemble par la relation résultant de ce que la quantité de mouvement du projectile, plus celle de la masse gazeuse, doit être égale à la quantité de mouvement de l'arme y compris son affût, etc. En vertu de ce principe, on a

$$M V + \int u \, d \mu = M' V'.$$

Cette équation, jointe à la précédente, donne la solution complète du problème de la détermination des vitesses imprimées simultanément par la combustion de la charge de poudre au projectile, à l'arme et aux gaz de la charge.

Les deux intégrales

$$\int u \, d\mu, \qquad \int u^2 \, d\mu$$

exprimant la quantité de mouvement et la force

vive de la masse gazeuse, dépendent de la manière dont les gaz sont disposés dans l'intérieur de l'âme, ainsi que des vitesses de leur particules, au moment où le projectile quitte l'arme.

47. C'est un problème assez difficile que celui de déterminer la loi suivant laquelle les gaz de la poudre sont répartis dans l'âme, et les vitesses dont leurs particules sont animées. Pour le moment nous supposerons que la densité des gaz est constante dans tout l'espace qu'ils occupent au moment où le projectile quitte l'arme ; que les tranches extrêmes qui pressent le projectile et la culasse sont animées respectivement de la même vitesse que ces mobiles ; et que les vitesses des tranches intermédiaires vont en croissant uniformément à partir du fond de l'âme jusqu'à la bouche.

Cela posé, il est clair que la tranche située entre les deux tranches extrêmes, qui divise la distance entre celles-ci en parties proportionelles aux vitesses V et V', est en repos ; et que les vitesses des différentes tranches sont en raison des distances de ces tranches à la tranche qui reste immobile.

Si nous nommons L la longueur de l'âme, la tranche immobile sera située à la distance

$$\frac{V' L}{V + V'}$$

du fond de l'âme, et à la distance

$$\frac{V L}{V + V'}$$

de la bouche.

Si nous considérons deux tranches correspondantes, des deux côtés de la tranche immobile, aux distances x, y de celle-ci, la vitesse de la tranche du côté de la bouche sera

$$\frac{\frac{x}{VL}}{V+V'}V,$$

ou bien

$$\left(\frac{V+V'}{L}\right)x;$$

et la vitesse de celle du côté de la culasse

$$\frac{\frac{y}{V'L}}{V+V'}V',$$

ou bien

$$\left(\frac{V+V'}{L}\right)y.$$

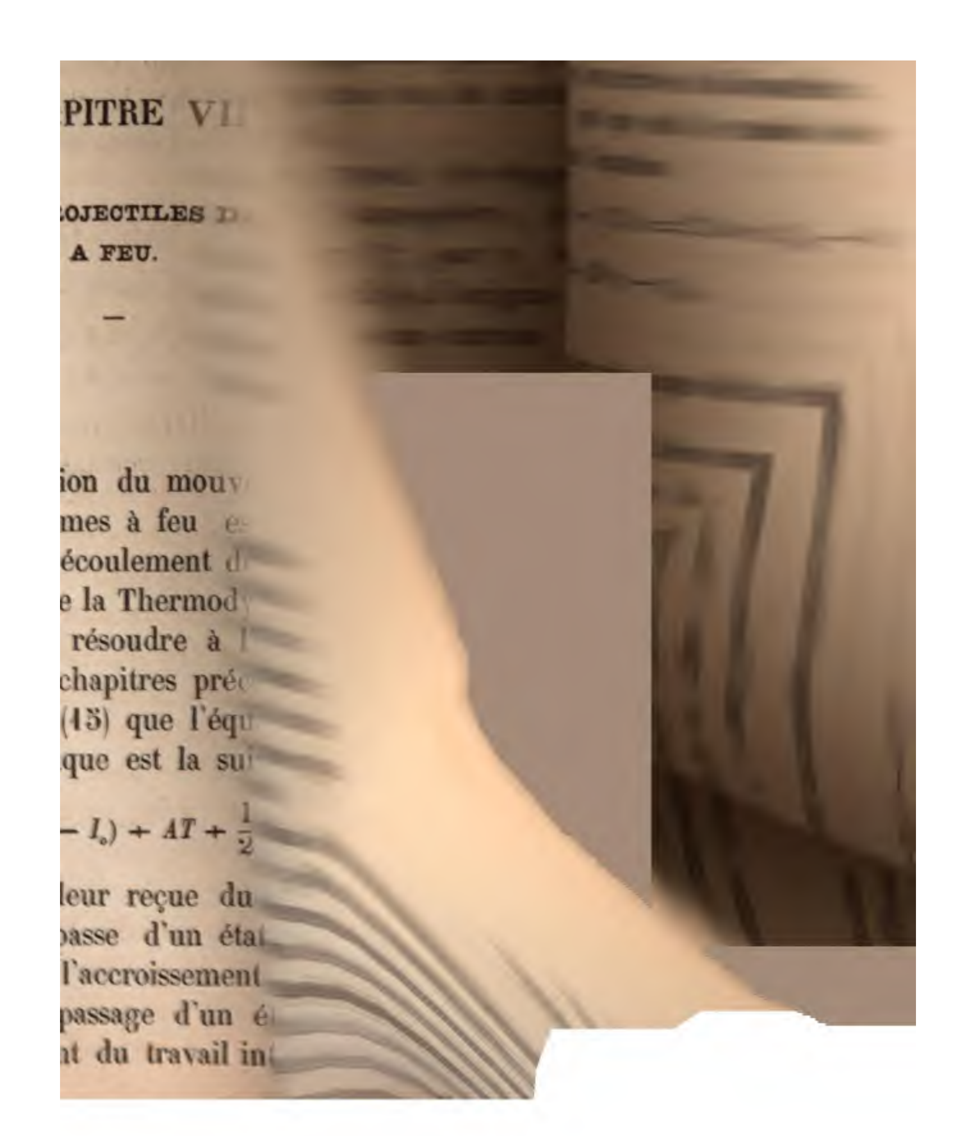
On aura donc

$$u=\left(\frac{V+V'}{L}\right)x,$$

$$u'=\left(\frac{V+V'}{L}\right)y.$$

La quantité de mouvement des tranches de gaz qui se meuvent dans le sens du projectile sera

$$\delta\,\Omega\left(\frac{V+V'}{L}\right)\int x\,dx,$$



PITRE VI

OJECTILES D

A FEU.

—

ion du mouv
mes à feu e
écoulement d
e la Thermod
résoudre à l
chapitres préc
(15) que l'équ
que est la sui

$$- I_0) + AT + \frac{1}{2}$$

leur reçue du
passe d'un état
l'accroissement
passage d'un é
nt du travail in

D'une manière semblable, on trouvera pour la somme des forces vives des tranches qui se meuvent dans le sens du projectile

$$\delta\,\Omega\left(\frac{V+V'}{L}\right)^2\int x^2dx$$

entre $x = 0$ et

$$x = \frac{VL}{V+V'};$$

et, pour la somme des forces vives des tranches qui se meuvent dans le même sens que l'arme,

$$\delta\,\Omega\left(\frac{V+V'}{L}\right)^2\int y^2dy$$

entre $x = 0$ et

$$y = \frac{V'L}{V+V'}.$$

En effectuant les intégrations, on obtient

$$\frac{\delta\,\Omega\,L}{3}\left(\frac{V^3}{V+V'}\right),$$

$$\frac{\delta\,\Omega\,L}{3}\left(\frac{V'^3}{V+V'}\right):$$

de sorte que la somme totale des forces vives des molécules gazeuses sera

$$\frac{\delta\,\Omega\,L}{3}\left(\frac{V^3+V'^3}{V+V'}\right);$$

et puisque

$$\mu = \delta\,\Omega\,L,$$

[illegible]

[illegible] conditions ci-de[illegible]
[illegible] valeurs des quanti[illegible]

[illegible]

[illegible] nous avons [illegible]
[illegible] arriver [illegible]
[illegible]
[illegible] responsabilité [illegible]
[illegible] développement [illegible]
[illegible] espace [illegible]
[illegible] responsabilité [illegible]
[illegible]
[illegible] responsabilité [illegible]
[illegible]
[illegible] des gaz [illegible]
[illegible] responsabilité [illegible]
[illegible]
[illegible] responsabilité [illegible]

et, par suite,

$$\int_0^l R\,ds = \frac{M V^2 l}{6 k},$$

l désignant la distance de la position initiale à la position finale du projectile.

Par conséquent on aura pour déterminer les vitesses du projectile et de l'arme, produites par la combustion de la charge de poudre, les deux équations

$$\left(M + \frac{\mu}{3} + M \frac{l}{3k}\right) V^2 + \left(M' + \frac{\mu}{3}\right) V'^2 - \frac{\mu}{3} V V'$$
$$= 2 J \varpi C (t_0 - t) + 2 J Q - 2 J P (v - v_1),$$

$$\left(M + \frac{\mu}{2}\right) V = \left(M' + \frac{\mu}{2}\right) V'.$$

Ces équations sont générales et ne reposent que sur deux hypothèses: 1° que les gaz aient une densité constante dans tout l'espace qu'ils occupent dans l'âme quand le projectile est à la bouche; 2° qu'au même instant les tranches de la masse gazeuse aient des vitesses croissant uniformément à partir du fond de l'âme, depuis la vitesse négative du recul, jusqu' à la vitesse positive du projectile.

Nous mentionnons à peine l'autre supposition faite pour calculer l'intégrale

$$\int R\,ds$$

représentant la demi-force vive imprii
ticules de l'atmosphère, parce que s
toujours extrêmement petite compara
autres termes qui figurent dans le pren
de l'équation.

48. Lorsque les deux conditions ci-d
point remplies, les valeurs des quant

$$\int u\,d\mu \quad , \quad \int u^2\,d\mu$$

différeront de celles que nous avons t
conçoit que ce cas puisse arriver, pa
lorsque, dans l'état initial, il existe un
entre la charge et le projectile. Alor
miers gaz qui se développent se préci
une très-grande vitesse dans l'espace
contrent le projectile immobile et so
contre lui. Il doit se produire, dans
ondes entre le projectile et le fond de
les gaz seront tour à tour condensés e
de sorte que la disposition des gaz, a
où le projectile arrive à la bouche, pe
férente de celle que nous avons suppo

Si le projectile en arrivant à la
une vitesse moindre que celle des ga
quels il est chassé en avant, la valeur
vive de ceux-ci sera plus grande que cel
avons assignée à cette force, et par suite
du projectile et de l'arme en sera d'au
drie. Mais, dans ce cas, ce qui est g

gaz en force vive, est perdu par le projectile et par l'arme.

En tout cas les deux équations

$$M V^2 + M' V'^2 + \int u^2 d\mu + 2\int R\, ds$$
$$= 2 J \varpi C (t_0 - t) + 2 J Q - 2 J P (v - v_1),$$

$$M V + \int u d\mu = M' V',$$

subsistent toujours, seulement nous ne pouvons déterminer les intégrales

$$\int u d\mu, \int u^2 d\mu$$

sans connaître la manière dont les molécules gazeuses sont réparties dans l'espace qu'elles occupent, et les vitesses dont elles sont animées.

49. La température initiale t_0, égale à celle qui est développée dans la combustion de la poudre, peut être connue par l'expérience ou directement ou au moyen de la pression p_0 exercée par les gaz à l'origine dans un volume v_0; car on a entre t_0, p_0, v_0 la relation

$$p_0 v_0 = R t_0.$$

La température des gaz à la bouche dépend de l'accroissement de leur volume en passant du volume initial v_0 au volume final v. Si l'on admet que les gaz, pendant la durée du phénomène, ne reçoivent ni n'émettent aucune chaleur, la tem-

pérature et le volume varieront ensemble de telle sorte qu'on ait la relation (32)

$$\frac{t}{t_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma - 1},$$

γ désignant le rapport des deux chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant.

Il en résulte que

$$t_0 - t = t_0 \left[1 - \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma - 1}\right].$$

Si au lieu de la température de la combustion, on connaissait la pression des gaz de la poudre dans l'espace occupé par la poudre, on aurait

$$t_0 = \frac{p_0 v_0}{R},$$

et comme (18)

$$R = Jc(\gamma - 1),$$

il vient

$$t_0 = \frac{p_0 v_0}{Jc(\gamma - 1)};$$

de sorte qu'on aura

$$t_0 - t = \frac{p_0 v_0}{Jc(\gamma - 1)} \left[1 - \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma - 1}\right].$$

50. Il importe de remarquer que la relation

$$\frac{t}{t_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma - 1}$$

qui détermine la température finale en fonction des volumes occupés par les gaz à l'origine et à la fin du phénomène, suppose que la détente se fasse avec production de travail. Elle ne serait plus exacte si une partie de la force vive produite par l'expansion était transformée de nouveau en chaleur, au moyen du frottement réciproque des particules gazeuses.

Pour éclaircir ceci, supposons pour un instant que le projectile soit arrêté à une certaine distance du fond de l'âme, de manière à laisser derrière lui un espace libre où les gaz de la poudre puissent se répandre. Dans ce cas les gaz qui se dégagent de la poudre en se précipitant dans cet espace libre, acquerront une certaine force vive et se refroidiront d'une quantité équivalente; mais ensuite, après avoir choqué contre le projectile et les parois de l'âme, ils reviendront en arrière, et après un va-et-vient plus ou moins long, ils seront réduits au repos par le frottement mutuel de leurs particules. Lorsque tout sera réduit au repos, la température de la masse gazeuse reviendra à son état initial. Il arrivera ici comme dans la célèbre expérience de M. Joule que nous avons décrite ailleurs (37).

Dans le cas réel, le projectile n'est pas arrêté d'une manière complète, il peut avancer; mais l'on conçoit qu'une partie de la force vive acquise par les gaz puisse être convertie de nouveau en chaleur par le frottement réciproque des par-

ticules qui rencontrent les parois de l'âme, et le projectile qui a une vitesse moindre que ces particules.

Ces considérations nous expliquent pourquoi, lorsqu'on laisse un espace entre le projectile et la poudre, la vitesse finale du projectile est moindre que lorqu'il touche la poudre dans sa position initiale, bien que la détente des gaz dégagés de la poudre soit la même. Dans ce cas une partie de la force vive acquise par les particules gazeuses au commencement est reconvertie en chaleur, de sorte que la température finale des gaz, quand le projectile sort de l'arme, est plus élevée que dans le cas où le projectile à l'origine touchait la poudre.

On conçoit par là qu'une arme dont le projectile ne touche point la poudre doit s'échauffer davantage que celle où le projectile toucherait la poudre.

Nous ne croyons pas que cet effet ait été jamais signalé. Ce qui avait été observé jadis par Rumford, c'est qu'une arme s'échauffe davantage par le tir à poudre que par le tir à balle. Il expérimentait un canon de fusil dans lequel il introduisait toujours la même charge de poudre, et tantôt il n'y mettait pas de balle, tantôt il y plaçait une, deux, trois et même quatre balles les unes sur les autres. » J'étais dans l'habitude, dit-il, de saisir » avec la main gauche le canon aussitôt après » chaque décharge pour le tenir pendant que je » l'essuyais en dedans avec une baguette garnie » d'étoupes, et j'étais fort surpris de trouver que

» le canon était beaucoup plus échauffé par l'explo-
» sion d'une charge de poudre donnée quand il
» n'y avait point de balle devant la poudre que
» quand une ou plusieurs balles étaient chassées
» par la charge. »

L'explication de ce fait ressort des mêmes considérations que nous avons exposées ci-dessus. En effet lorsqu'on tire à poudre les particules gazeuses qui se dégagent de la poudre ne rencontrant point d'obstacle, vont choquer les parois avec de très-grandes vitesses, rebondissent, s'entrechoquent et finissent, par leur frottement mutuel, à reconvertir une partie de la force vive en chaleur.

Suivant nous, la raison qu'on donne ordinairement du plus grand échauffement produit par le tir à poudre que par le tir à balle n'est pas exacte. On dit que dans le tir à balle la force vive acquise par la balle représente une quantité équivalente de chaleur qui a dû disparaître pendant le phénomène, quantité qui reste à l'état de chaleur dans le tir à poudre; mais on ne réfléchit pas que dans celui-ci les gaz de la poudre acquièrent une force vive bien plus grande que dans le tir à balle. A moins que dans le tir à poudre une partie de la force vive des gaz ne soit transformée par leur frottement réciproque en chaleur, il doit arriver que l'excès de la force vive des gaz dans le tir à poudre sur celle des gaz dans le tir à balle, sera précisément égal à la force vive de la balle; car le travail développé par la détente de la masse gazeuse,

qui est égal à la demi-somme des forces vives acquises, ne dépend que du rapport du volume initial au volume final, lorsqu'aucune partie de ce travail n'est reconvertie en chaleur par le frottement.

Si l'explication que nous combattons était la véritable, il s'ensuivrait que le tir avec une balle éloignée de la charge devrait échauffer moins le canon que le tir sans balle; car la force vive qu'aurait cette balle, bien qu'inférieure à celle d'une balle mise d'abord en contact avec la poudre, serait cependant acquise aux dépens de la chaleur des gaz.

Eh bien, l'expérience s'est prononcée de la manière la plus décisive à cet égard. Le tir à poudre a échauffé le canon plus que le tir avec une balle placée en contact de la poudre, mais moins que le tir avec une balle située près de la bouche.

51. M. le général Ricotti, Directeur général des armes spéciales au Ministère de la guerre, à qui nous nous sommes adressés, a bien voulu donner l'ordre à M. le lieutenant-colonel chevalier Balegno, directeur du Laboratoire Pyrotechnique, de faire executer les expériences suivantes.

Trois fusils rayés, en acier, autant que possible égaux, ont été tirés à la charge réglementaire de $4^{gr},5$. Le n° 1 avec la balle ogivale, pesant 33^{gr}, située, comme à l'ordinaire, contre la poudre; le n° 2 avec la balle située à $0^{m},02$ de la tranche

de la bouche; le n° 3 sans balle. Chaque fusil était enveloppé dans une couverture blanche en laine à plusieurs doubles, serrée autour du canon avec une bande de la même laine.

Après avoir marqué la température des canons, on faisait un certain nombre de coups avec chacun d'eux, dans des circonstances autant que possible pareilles.

Ensuite on remplissait chaque canon de mercure dont on connaissait la température; on en fermait la bouche avec un tampon en gutta-percha, traversé par un thermomètre. On marquait la température au moment où la hauteur du thermomètre atteignait son *maximum*.

On a obtenu ainsi les résultats suivants:

	N. 1	N. 2	N. 3
Température du canon avant le tir	14°,2	14°,2	14°,2
Température du canon rempli de mercure après 1 coup	16,7	17,1	16,8

Température du canon avant le tir	14,2	14,2	14,2
Température du canon rempli de mercure après 5 coups	23,1	31,8	26,9

	N. 1	N. 2	N. 3
	—	—	—
Température du canon avant le tir	18°,1	18°,2	18°,4
Température du canon rempli de mercure après 10 coups	33,4	43,2	38,4

Température du canon avant le tir	13,3	14,1	15,0
Température du canon rempli de mercure après 50 coups	54,0	89,0	79,5

La température du mercure versé dans les canons a toujours été trouvée égale à la température de ceux-ci avant le tir.

Le poids du canon en acier était . . . { pour le N° 1 — 2k,050
pour le N° 2 — 2,064
pour le N° 3 — 2,042

Le poids du mercure nécessaire pour remplir le canon était égal à 3k,350.

La chaleur spécifique de l'acier est 0,118.
La chaleur spécifique du mercure 0,033.

De ces données on déduit :

	N. 1	N. 2	N. 3
	calories	calories	calories
Quantité de chaleur transmise au canon			
par 1 coup . .	0,881	1,027	0,914
» 5 coups . .	3,137	6,232	4,464
» 10 » . . .	5,392	8,853	7,030
» 50 » . . .	14,274	26,522	22,672
Il en résulte que la quantité moyenne de chaleur transmise au canon par chaque coup est dans le			
tir à 1 coup . .	0,881	1,027	0,914
» 5 coups . .	0,627	1,246	0,893
» 10 » . .	0,539	0,885	0,703
» 50 » . .	0,285	0,530	0,453
L'expérience du tir à 1 coup ayant été répétée donna . .	1,093	1,169	1,090

Ce résultat sensiblement plus grand que l'autre peut être attribué à ce que, pendant cette expérience, la température extérieure ayant été plus élevée, il a dû se perdre moins de chaleur, par le contact de l'air et par rayonnement.

On voit, d'après cela, que, comme nous l'avions annoncé, le tir avec la balle placée à la

	N. 1
Température du canon avant le tir	18°,1
Température du canon rempli de mercure après 10 coups	33,4

Température du canon avant le tir	13,5
Température du canon rempli de mercure après 50 coups	54,0

La température du mercure v
canons a toujours été trouvée égale à l
de ceux-ci avant le tir.

Le poids du canon en acier était . . . { pour le N / pour le N / pour le N

Le poids du mercure nécessaire
le canon était égal à $3^k,350$.

La chaleur spécifique de l'acier
La chaleur spécifique du mercu

s'échapper par rayonnement et par le contact de l'air atmosphérique.

Nous pouvons en conclure que la chaleur absorbée par les parois de l'arme, surpasse, dans le fusil, le tiers de la chaleur totale dégagée par la combustion de la charge de poudre. Dans le canon, cette quantité doit être moindre, à cause que les surfaces des enveloppes croissent moins rapidement que les volumes; mais c'est encore une quantité qu'il n'est point permis de négliger.

53. Pour donner une idée des erreurs auxquelles on s'exposerait en ne tenant point compte de cette perte de chaleur, nous allons calculer un exemple numérique. Mais auparavant nous simplifierons les formules trouvées ci-dessus.

La vitesse V' du recul de l'arme est généralement assez petite par rapport à la vitesse V du projectile, pour qu'on puisse la négliger. Si l'on néglige, en outre, la force vive imprimée aux particules de l'air atmosphérique, ainsi que le travail produit par la pression de l'air sur le projectile, quantités qui sont toujours très-faibles par rapport au travail total de la poudre, on aura simplement

$$\left(M + \frac{\mu}{3}\right) V^2 = 2 J \varpi c \, (t_0 - t) + 2 J Q \, .$$

Quand on suppose le canon imperméable à la chaleur, on a

$$\left(M + \frac{\mu}{3}\right) V^2 = 2 J \varpi c \, t_0 \left(1 - \frac{t}{t_0}\right),$$

ou bien

$$\left(M+\frac{\mu}{3}\right)V^2=\frac{2\varpi p_0 v_0}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma-1}\right].$$

Telle est la formule qu'on doit substituer à la formule ordinaire

$$\left(M+\frac{\mu}{3}\right)V^2=2\varpi p_0 v_0 \log.\frac{v}{v_0}$$

qu'on obtient en supposant constante la température des gaz pendant l'expansion.

On remarquera que la seconde formule peut se déduire de la première en faisant dans celle-ci

$$\gamma=1 .$$

La formule ordinaire présuppose qu'on fournisse du dehors aux gaz de la poudre une quantité de chaleur exprimée par

$$A\,\varpi\, p_0\, v_0 \log.\frac{v}{v_0},$$

comme nous l'avons fait voir à l'art. 42; tout le contraire de ce qui arrive en réalité, puisqu'une portion notable de la chaleur dégagée par la combustion est soustraite par les enveloppes.

Pour en venir à l'exemple numérique, on peut admettre que dans les canons le travail développé par la poudre sur le boulet est en moyenne d'environ 40.000^{km} par kilogramme de poudre.

On a d'après cela

$$\frac{MV^2}{2\varpi}=40.000^{km}.$$

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

trouve pour le travail développé par 1k de poudre, en prenant $g = 9^m, 8088$,

Charge	Travail par kilogr. de poudre
—	—
kil.	km.
0,5	53.854
0,875	56.579
1,0	55.364
2,0	42.804
3,0	33.041

On voit par là qu'au-dessus de la charge de $0^k, 875\left(\frac{1}{7}\text{ à peu près}\right)$, le travail développé par 1k de la charge de poudre diminue à mesure que la charge augmente; ce qui prouve qu'une partie de la charge n'est pas brûlée lorsque le projectile sort de la pièce. A la vérité le rapport des espaces occupés par les gaz de la poudre à l'origine et à la fin du phénomène croît avec la charge; mais cette cause de diminution ne suffit pas à elle seule pour produire une diminution dans la force vive du projectile aussi forte que celle observée, comme l'on peut s'en assurer par le calcul.

On s'explique le fait contraire qu'au-dessous de la charge du *maximum*, égale à $0^k, 875$, le travail croisse avec la charge, en réfléchissant que le boulet reste d'autant plus longtemps dans la pièce que la charge est plus petite, et

que la déperdition de chaleur et les fuites par le vent et par la lumière doivent augmenter rapidement avec le temps.

Pour apprécier, dans le fusil, l'influence du poids du projectile sur le travail développé par l'unité de poids de la charge, l'expérience suivante fut exécutée au Laboratoire Pyrotechnique. Avec le canon de l'ancien fusil d'infanterie (calibre $0^m, 0175$; longueur 60 calibres) et la charge de $0^k, 0045$, on lança contre le pendule balistique des cylindres en plomb, de diamètre presqu'égal à celui de l'âme, et de longueur croissante. On obtint ainsi les résultats suivants :

Poids des cylindres	Travail développé par 1 kilogr. de poudre
—	—
kil.	k^m.
0,025	45.200
0,050	50.100
0,100	52.900
0,110	55.700
0,150	52.700
0,200	45.100

Ainsi, tandis qu'avec l'ancienne charge de $0^k,008$ et la balle sphérique du poids de $0^k,0252$, ayant un vent de $0^m,0012$, le travail de 1^k de poudre s'élevait à peine à 29.000^{km}, avec la charge de $0^k,0045$ de poudre et un cylindre pesant $0^k,110$, ayant un vent presque nul, le travail de 1^k de poudre monte jusqu'à 55.700, presque le double.

55. Il est possible qu'une résistance plus grande à l'expansion des gaz de la poudre fasse non-seulement augmenter la quantité de poudre brûlée avant la sortie du boulet, mais qu'elle détermine encore une réaction chimique plus complète entre les composants de la poudre, de manière à développer une plus grande quantité de chaleur; ou, en d'autres termes, il est possible que les produits de la décomposition de la poudre varient suivant la pression et la température. Nous voyons, par exemple, que la combustion de la charge de poudre est bien plus parfaite dans le tir à boulet que dans le tir à poudre. Tous les accidents malheureux occasionnés par le départ spontané de coups de canon, arrivent presque toujours dans le tir à poudre, parce que dans celui-ci la réaction chimique n'étant pas complète, il reste dans l'âme de la pièce des résidus allumés qui, au coup suivant, communiquent le feu à la charge pendant qu'on l'introduit dans la pièce.

56. Les gaz sont les seuls corps dont on fasse usage pour lancer les projectiles; mais on conçoit qu'on puisse employer à cet objet les vapeurs. Supposons qu'on ait enfermé au fond de l'âme d'un canon une certaine quantité d'un liquide à une température donnée, et qu'on ait placé un projectile contre le réservoir contenant le liquide. En lâchant la détente qui retient le liquide, une partie de celui-ci passera à l'état de vapeur, et

imprimera progressivement une certaine vitesse au projectile. Il s'agit de trouver la vitesse qu'aura le projectile à la bouche du canon. Les principes de la Thermodynamique nous fournissent le moyen de résoudre ce problème.

La même équation générale employée pour les gaz est encore applicable ici; mais il existe entre les gaz et les vapeurs une différence dont on doit tenir compte. Dans les gaz parfaits le travail intérieur est assez petit pour qu'on puisse en faire abstraction, tandis que dans les vapeurs ce travail a une valeur qui ne peut être négligée.

En continuant à désigner par U la somme de la chaleur interne et du travail moléculaire réduit en chaleur, l'équation propre à une charge composée d'une masse μ de liquide sera

$$\left(M + \frac{\mu}{3}\right) V^2 = 2 J \varpi \, (U_0 - U),$$

en négligeant la vitesse du recul, la résistance de l'air atmosphérique, et la chaleur absorbée par les parois de l'arme.

Il faut maintenant exprimer U_0 et U en fonction des volumes v_0 et v de la charge liquide et de l'âme du canon.

Nous avons fait voir (38), en parlant des vapeurs, que la variation de la quantité U, dans le passage d'un état à un autre, est exprimée par

$$U_0 - U = m_0 r_0 - mr - A p_0 m_0 (s_0 - \sigma_0) + A pm (s - \sigma) + \int_t^{t_0} C \, dt .$$

A l'origine, tout étant à l'état liquide, la quantité de vapeur m_0 est égale à zéro, de sorte qu'on aura

$$U_0 - U = A\,p\,m\,(s - \sigma) - mr + \int_t^{t_0} C\,dt\,,$$

ou bien, puisque

$$v - \sigma = m\,(s - \sigma)\,,$$

$$U_0 - U = A\,p\,(v - \sigma) - mr + \int_t^{t_0} C\,dt\,.$$

Le passage d'un état à l'autre se faisant sans addition ni soustraction de chaleur, on a l'équation (34)

$$\frac{mr}{t} - \frac{m_0\,r_0}{t_0} - \int_t^{t_0} C\,\frac{dt}{t} = 0\,,$$

qui devient, à cause que $m_0 = 0$,

$$\frac{mr}{t} - \int_t^{t_0} C\,\frac{dt}{t} = 0\,.$$

Par conséquent on aura, en éliminant mr,

$$U_0 - U = A\,p\,(v - \sigma) - t\int_t^{t_0} C\,\frac{dt}{t} + \int_t^{t_0} C\,dt\,.$$

Il nous reste à trouver la valeur de t en fonction des données du problème.

Le second principe fondamental de la Thermodynamique appliqué aux vapeurs, fournit l'équation (26)

$$r = A\,t\,(s - \sigma)\left(\frac{dp}{dt}\right),$$

d'où l'on tire, en vertu de l'équation

$$v - \sigma = m\,(s - \sigma)\,,$$

$$\frac{mr}{t} = A\,(v - \sigma)\left(\frac{dp}{dt}\right).$$

Donc

$$A\,(v - \sigma)\left(\frac{dp}{dt}\right) - \int_t^{t_0} C\,\frac{dt}{t} = 0\,.$$

Dans cette équation v est donné, et toute les autres quantités sont des fonctions de t, on pourra donc en déduire la valeur de t.

En résumé, les deux équations à employer pour déterminer la quantité $U_0 - U$ sont les suivantes:

$$A\,(v - \sigma)\,\frac{dp}{dt} - \int_t^{t_0} C\,\frac{dt}{t} = 0\,,$$

$$U_0 - U = A\,p\,(v - \sigma) - t\int_t^{t_0} C\,\frac{dt}{t} + \int_t^{t_0} C\,dt\,.$$

De la première on déduit la valeur de la température finale, laquelle étant substituée dans la

seconde fera connaître la différence des chaleurs disponibles à l'origine et à la fin du phénomène.

Les valeurs de p et de $\frac{dp}{dt}$ en fonction de t sont données par les tables qu'on possède sur la force élastique des vapeurs ou par les formules empiriques qui les représentent. La quantité σ peut être prise constante, car elle varie fort peu entre les températures qu'on peut employer. On pourra prendre

$$\sigma = 0,00104\,,$$

valeur correspondante à environ

$$t = 274 + 100^{\circ}\,.$$

La valeur de C est donnée par les expériences de M. Regnault. Pour l'eau on a

$$C = 1 + 0,000.04\,T + 0,000.000.9\,T^2$$

où

$$T = t - 274^{\circ}\,.$$

57. Supposons, pour offrir une application de ces formules, que la charge du canon de 8 de campagne soit remplacée par 1^k d'eau liquide, sans mélange de vapeur, à la température de 200° au-dessus de la glace fondante, renfermé dans un réservoir. On demande quelle sera la vitesse imprimée au boulet par la vapeur qui se formera en ouvrant la communication entre le réservoir et l'âme.

Cette vitesse est au-dessous du cinquième de la vitesse imprimée par la charge de $0^k,9$ de poudre, vitesse qui est égale à 395^m.

Pour obtenir les vitesses données par la poudre, il faudrait ou employer des températures beaucoup plus élevées, ou des canons avec l'âme d'un plus grand volume, de manière à permettre une plus grande détente à la vapeur.

Dans le cas d'une pièce de 8, il faudrait employer l'eau à la température d'au moins 614°, au-dessus de la glace fondante[1], pour lancer le boulet avec la vitesse de 395^m, la longueur d'âme étant de $1^m,438$. Mais dans ce cas le réservoir qui remplace la gargousse devrait résister à l'énorme pression de 1.172,5 atmosphères.

En donnant à l'âme 1000 fois sa longueur actuelle ou 1.438^m, il suffirait d'employer l'eau à la température de 311° au-dessus de la glace fondante, c'est-à-dire à une tension de 95,8 atmosphères.

—•—

CHAPITRE VIII.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES MACHINES THERMIQUES.

---

58. Une machine thermique est un appareil qui sert à convertir de la chaleur en travail mécanique.

Dans toute machine thermique, quel qu'en soit le mode d'action, quel que soit le corps intermédiaire employé, air, vapeur d'eau, etc., le travail est toujours obtenu par l'expansion d'un corps qui emprunte une certaine quantité de chaleur à une source ou à des sources de chaleur, et en verse une autre quantité moindre dans une source ou des sources plus froides. L'excès de la chaleur empruntée sur la chaleur versée est convertie en travail que la machine recueille et transmet aux mécanismes destinés à effectuer le travail utile. La chaleur versée, bien qu'elle ne soit pas anéantie, est cependant à jamais perdue pour la machine.

Il existe une certaine analogie à cet égard entre un moteur thermique et un moteur hydraulique. La vitesse avec laquelle l'eau en sort correspond à une quantité de travail perdue pour le moteur hydraulique; de même que la chaleur versée dans le réfrigérant représente un travail perdu pour le moteur thermique. L'eau pour produire tout son effet devrait sortir de la machine avec une vitesse nulle. De même dans une machine thermique la chaleur versée devrait être nulle, afin que toute la chaleur fût transformée en travail mécanique. Il n'est pas plus possible de remplir une condition que l'autre; mais on doit chercher de s'en rapprocher autant que possible.

Si l'on désigne par ΣQ la somme des quantités de chaleur empruntées, et par $\Sigma Q'$ la somme des quantités de chaleur versées, dans un cycle fermé, le travail recueilli sera exprimé par

$$J(\Sigma Q - \Sigma Q'),$$

et la chaleur perdue par

$$\Sigma Q'.$$

Le rapport de la dépense calorifique utile

$$\Sigma Q - \Sigma Q'$$

à la dépense totale

$$\Sigma Q$$

représentera le rendement de la machine; en le désignant par E, on aura

$$E = \frac{\Sigma Q - \Sigma Q'}{\Sigma Q} = 1 - \frac{\Sigma Q'}{\Sigma Q}.$$

En vertu du second théorème général de la Thermodynamique, les quantités de chaleur Q et Q' sont liées aux températures des sources où elles sont puisées et versées par la relation

$$\Sigma \frac{Q}{f(t)} = \Sigma \frac{Q'}{f(t')}.$$

Nous avons fait voir, à l'aide des propriétés connues des gaz parfaits, que la fonction dite de Carnot

$$C = \frac{f(t)}{f'(t)}$$

est égale à la température absolue t.

De l'équation

$$\frac{f(t)}{f'(t)} = t,$$

ou de l'équivalente

$$\frac{d.f(t)}{f(t)} = \frac{dt}{t},$$

on déduit, en intégrant,

$$f(t) = at,$$

a étant une constante arbitraire.

D'après cela, le second théorème général d
la Thermodynamique, devient

$$\Sigma \frac{Q}{t} = \Sigma \frac{Q'}{t'} .$$

59. Dans le cas où la source de chaleur su
périeure est unique ainsi que l'inférieure, on

$$\frac{Q}{t} = \frac{Q'}{t'} ,$$

ou bien

$$\frac{Q'}{Q} = \frac{t'}{t} .$$

De sorte que le rendement de la machin
devient dans ce cas

$$E = 1 - \frac{t'}{t} = \frac{t - t'}{t} .$$

Donc, dans une machine où la réception
la chaleur a entièrement lieu à une seule te
pérature et le rejet à une autre température uniq
le rapport de la dépense calorifique utile à
dépense totale est égal à la différence des d
températures entre lesquelles fonctionne la mach
divisée par la température absolue de la sou
supérieure.

On donne à une machine ainsi consti
le nom de *machine thermodynamique élément*
Il est facile de démontrer qu'une telle mac
est celle qui, entre des limites données de te

rature, donne un effet utile *maximum*. En effet, le rapport entre la chaleur convertie en travail à la chaleur dépensée, dans une machine quelconque, étant exprimé par

$$E = 1 - \frac{\Sigma Q'}{\Sigma Q},$$

il sera le plus grand possible quand la quantité

$$\frac{\Sigma Q'}{\Sigma Q}$$

sera la plus petite possible. Or nous avons

$$\Sigma \frac{Q}{t} = \Sigma \frac{Q'}{t'}.$$

Soit t_1 la plus grande des températures des sources supérieures où la chaleur est puisée, et t_1' la plus petite des températures des sources inférieures où la chaleur est versée, on aura évidemment

$$\frac{1}{t_1} \Sigma Q < \Sigma \frac{Q}{t},$$

$$\frac{1}{t_1'} \Sigma Q' > \Sigma \frac{Q'}{t'}.$$

On déduit de ces deux inégalités, en ayant égard à ce que leurs seconds membres sont égaux,

$$\frac{1}{t_1} \Sigma Q < \frac{1}{t_1'} \Sigma Q',$$

d'où l'on tire

$$\frac{t_1'}{t_1} < \frac{\Sigma Q'}{\Sigma Q}.$$

Lorsque les températures des sources supérieures sont toutes égales à t_1, et lorsque les températures des sources inférieures sont toutes égales à t_1', on a

$$\frac{t_1'}{t_1} = \frac{\Sigma Q'}{\Sigma Q}.$$

Par conséquent la plus petite valeur que peut prendre le rapport

$$\frac{\Sigma Q'}{\Sigma Q}$$

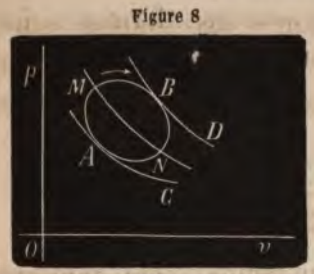
correspond au cas où toutes les températures des sources supérieures sont égales entre elles, et où de même toutes les températures des sources inférieures sont égales entre elles; donc une machine qui fonctionne entre des limites données de température, donne le *maximum* d'effet utile quand toute la chaleur est reçue à la température la plus élevée et quand toute la chaleur rejetée l'est à la température la plus basse. En d'autres termes: c'est la machine élémentaire qui donne le *maximum* d'effet utile.

60. On peut donner à l'expression du rendement des machines thermiques une autre forme particulièrement convenable pour le cas où les changements que subit le corps intermédiaire ont lieu d'une manière continue.

Conformément à la définition de la fonction thermodynamique on a (19)

$$dQ = t\,d\varphi.$$

Figure 8



Soit $AMBN$ (fig. 8) un cycle fermé quelconque. Soit MN une des courbes en nombre infini satisfaisant à l'équation

$$d\varphi = 0.$$

Cette courbe représentera le lieu géométrique des valeurs de v et de p pendant que le corps qui sert d'intermédiaire ne reçoit ni n'émet aucune chaleur. Parmi toutes les courbes telles que MN, il en est deux AC, BD tangentes à la courbe représentant le cycle parcouru, entre lesquelles celui-ci est inscrit. Si le sens dans lequel le cycle est parcouru est celui indiqué par la flèche, il est clair que dans la partie AMB du cycle, le corps reçoit de la chaleur du dehors, tandis que dans la partie ANB, il en cède au dehors. La chaleur reçue pendant le parcours AMB sera exprimée par

$$\int_{\varphi_A}^{\varphi_B} t_1 \, d\varphi ,$$

en désignant par φ_A, φ_B les fonctions thermodynamiques correspondantes à AC, BD, et par t_1 la température des sources supérieures. La chaleur cédée sera exprimée par

$$\int_{\varphi_A}^{\varphi_B} t_0 \, d\varphi ,$$

t_0 étant la température des sources inférieures. La chaleur transformée en travail sera

$$\int_{\varphi_A}^{\varphi_B} t_1\, d\varphi - \int_{\varphi_A}^{\varphi_B} t_0\, d\varphi = \int_{\varphi_A}^{\varphi_B} (t_1 - t_0)\, d\varphi\,.$$

Par conséquent le rendement sera exprimé par

$$E = \frac{\displaystyle\int_{\varphi_A}^{\varphi_B} (t_1 - t_0)\, d\varphi}{\displaystyle\int_{\varphi_A}^{\varphi_B} t_1\, d\varphi}\,.$$

Lorsque la chaleur est reçue à température constante, et cédée de même à température constante, on aura

$$E = \frac{\displaystyle(t_1 - t_0)\int_{\varphi_A}^{\varphi_B} d\varphi}{\displaystyle t_1\int_{\varphi_A}^{\varphi_B} d\varphi} = \frac{t_1 - t_0}{t_1}.$$

comme on avait déjà trouvé.

61. L'expression du rendement *maximum* d'une machine thermique, va nous permettre de comparer les machines thermiques entre elles, au point

de vue de la nature du corps qui sert d'agent à la transmission de la chaleur et à sa transformation en travail mécanique.

Il résulte tout d'abord de l'expression

$$E = \frac{t_1 - t_0}{t_1}$$

du rendement *maximum* que, si la substitution d'un corps à un autre peut offrir quelque avantage au point de vue économique, ce ne sera qu'en permettant d'opérer entre des limites de température plus écartées.

La température inférieure t_0 est déterminée par le milieu où nous vivons. Tout moyen de réfrigération artificielle nous coûterait au moins autant qu'il nous rapporterait.

Ne pouvant disposer d'un réfrigérant à une température plus basse que celle du lieu où se trouve le moteur, il ne nous reste pour augmenter le rendement d'autre ressource que d'accroître la temperature t_1 de la source supérieure.

La limite supérieure de cette température est celle de la combustion du charbon qui peut être évaluée à plus de 1000° au-dessus de la glace fondante. Une machine qui utiliserait une chute de chaleur de 1000° à 0°, donnerait un rendement

$$E = \frac{1000}{1274} = 0,78\,.$$

Mais il est impossible de songer à employer pratiquement de telles températures à cause de leurs effets destructeurs sur les organes des machines. Même à des températures beaucoup plus basses l'expérience a démontré qu'avec de l'air comme corps intermédiaire les métaux ne résistent guère à son action oxydante.

Quant aux vapeurs, on doit observer que si on les emploie à l'état de saturation, une haute température nécessite des vases d'une résistance extraordinaire, car la tension d'une vapeur saturée croît très-rapidement avec la température. La vapeur d'eau qui à 100° a une force élastique de 1 atmosphère, à 150° a déjà une force de 4,7 atmosphères, à 200° de 15,4 atmosphères, à 230° de 27,5 atmosphères.

Les vapeurs saturées des liquides plus volatils que l'eau, tels que l'alcool, l'éther, etc., présentent à un plus haut degré le même inconvénient d'une force élastique excessive à des températures élevées. La vapeur d'alcool à 150° a une tension de 9,6 atmosphères. La vapeur d'éther à 120° a déjà une tension de 10,2 atmosphères.

Pour obvier aux inconvénients des tensions excessives on a songé dans ces derniers temps à l'emploi de la vapeur d'eau, non pas à l'état de saturation, mais à l'état surchauffé. De la sorte la vapeur séparée de son liquide peut être portée à de très-hautes températures, sans que la force élastique en devienne incommode.

La limite supérieure est ici donnée par la température la plus élevée à laquelle on puisse faire travailler un moteur, sans brûler les graisses, les garnitures de tige du piston, sans user trop rapidement les organes qui frottent les uns sur les autres. On peut estimer, suivant M. Hirn, cette température à 300°.

La vapeur saturée à cette température de 300°, aurait l'énorme tension d'environ 83 atmosphères qui est tout à fait inacceptable ; au lieu que la vapeur surchauffée qui serait engendrée sous la pression de $4^{at.},5$ correspondante à 148°,29 et surchauffée de 148°,29 à 300°, n'aurait qu'une force élastique d'à peu près $6^{at.},1$.

Une machine thermique qui fonctionnerait entre la température de 300° et celle de la glace fondante, donnerait un rendement exprimé par

$$E = \frac{300}{574} = 0,52 .$$

C'est très-probablement le *maximum* de rendement que nous pourrons jamais tirer d'un moteur thermique quelconque.

Il est des personnes qui, peu au fait de la théorie mécanique de la chaleur, croient encore à présent aux avantages de l'emploi, dans les machines thermiques, d'un liquide vaporisable à basse température, se fondant sur la propriété qu'a sa vapeur de posséder une tension plus forte

que la vapeur d'eau à égale température. Ces personnes ne réfléchissent pas que ce n'est point le corps intermédiaire qui fournit le travail, mais bien la chaleur développée par le combustible ; que ce travail est toujours le même quel que soit le corps de la nature qui sert d'intermédiaire; et qu'il est directement proportionnel à la différence des températures de la source de chaleur et du réfrigérant, et inversement proportionnel à la température absolue de la source de chaleur.

L'emploi, comme véhicule, d'un liquide vaporisable à basse température, n'aurait d'autre effet que de créer une nouvelle difficulté dans les tensions excessives auxquelles les vases devraient résister.

Lorsqu'on fait agir la vapeur à l'état de saturation, au lieu de chercher des liquides vaporisables à basse température, on devrait plutôt chercher un liquide dont la vapeur à des températures élevées eût des tensions modérées; car il permettrait de faire parcourir à la machine un grand intervalle de température.

Mais si au lieu d'employer les vapeurs à l'état saturé on les emploie à l'état surchauffé, les vapeurs qui se forment à basses températures ont l'avantage, parce qu'ils ont, à égale température, une tension moindre. A ce point de vue l'air, dont le point de vaporisation est si bas qu'on n'a pu l'obtenir jusqu'ici à l'état liquide, a la supé-

riorité sur tous les liquides. Ce serait le véhicule par excellence si l'on n'était arrêté par l'inconvénient pratique de la destruction rapide de tout appareil métallique mis en contact avec de l'air à des températures très-élevées. A cause de cela la vapeur d'eau surchauffée lui est grandement préférable : tout en détériorant bien moins les organes de la machine, elle peut recevoir des températures assez élevées sans donner des tensions incommodes. Il est à présumer que l'avenir appartient aux machines à vapeur d'eau surchauffée; car elles réunissent les avantages de la machine à air et ceux de la machine à vapeur saturée.

Il n'entre point dans le plan de cet écrit de donner la théorie des machines thermiques employées ou proposées jusqu'ici, d'autant plus que cette théorie ne dépend pas seulement des principes de la Thermodynamique que nous avons tâché d'exposer, mais bien aussi des lois de la propagation de la chaleur; car on comprend que dans le calcul de toute machine, on ne saurait considérer les organes qui la composent comme imperméables à la chaleur, et qu'il est absolument indispensable de tenir compte des échanges de chaleur qui ont lieu entre le corps qui sert d'agent à la conversion de la chaleur en travail mécanique, et les diverses pièces de l'organisme de la machine.

C'est ce qui rend si compliquée l'analyse complète des effets d'une machine thermique.

Nous renvoyons le lecteur à l'ouvrage de M. Rankine : *A Manual of the Steam Engine,* où le savant auteur, après un exposé des principes de la Thermodynamique, traite des machines à air, à vapeur saturée, à vapeur surchauffée et à vapeurs combinées.

FIN

LISTE

DES PRINCIPAUX OUVRAGES QUI ONT ÉTÉ PUBLIÉS

SUR

LA THERMODYNAMIQUE

CARNOT (Sadi). — *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance.* Paris, 1824.

CLAPEYRON (Benoît Pierre Émile). — *Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur* (*Journal de l'École Polytechnique*, 23e cahier, 1834).

MAYER (Jules Robert). — *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur (Annalen der Chemie und Pharmacie* de *Wöhler* et *Liebig*, vol. XLII, 1842. Traduit en anglais dans le *Philosophical Magazine*, 4e série, vol. 24).

Ce premier mémoire fut suivi de trois autres dont voici le titre:

— *Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel.* Heilbronn, 1845.

— *Beiträge zur Dynamik des Himmels.* Heilbronn, 1848 (Traduit en anglais dans le *Phil. Mag.*, 4e série, vol. 25).

MAYER (Jules Robert). — *Bemerkungen über das mechanische Aequivalent der Wärme.* Heilbronn, 1851 (Traduit en anglais dans le *Phil. Mag.* 4e série, vol. 25).

JOULE (James Prescott). — *On the Calorific Effectsof Magneto-Electricity, and on the Mechanical Value of Heat* (*Philosophical Magazine*, vol. 23, 1843).

Depuis cette première publication, M. Joule a fait de nombreuses expériences pour déterminer l'équivalent de la chaleur, et il en a rendu compte dans différents *Mémoires*, dont nous citerons les suivants :

— *On the Changes of Temperature produced by the Rarefaction and Condensation of Air* (*Phil. Mag.*, May 1845).

— *On the Mechanical Equivalent of Heat* (*Phil. Trans.*, Part 1, 1850).

— *On some Thermo-dynamic Properties of Solids* (*Phil. Trans.*, 1859).

— *On the Thermal Effects of Compressing Fluids* (*Phil. Trans.*, 1859).

CLAUSIUS (Rodolphe). — *Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen* (*Pogg. Ann.*, *Bd.* LXXIX, 1850; *Phil. Mag.*, 4e série, vol. 2).

— *Ueber das Verhalten des Dampfes bei der Ausdehnung unter verschiedenen Umständen* (*Pogg. Ann.*, 1851; *Phil. Mag.*, 4e série, vol. 1).

— *Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie* (*Pogg. Ann.*, 1854; *Phil. Mag.*, 4e série, vol. 12; *Journ. de Liouville*, t. XX).

— *Ueber die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Dampfmaschine* (*Pogg. Ann. Bd.* XCVII, 1856; *Phil. Mag.*, 4e série, vol. 12; *Silliman American Journ.*, 2e série, vol. 22, 23).

CLAUSIUS (Rodolphe). — *Ueber die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit* (*Pogg. Ann.* 1862, *Bd.* CXVI; *Phil. Mag.*, 4e série, vol. 24; *Journ. de Liouville*, 2e série, t. VII).

Tous ces mémoires, ainsi que d'autres avec des additions, ont été réunis par l'auteur dans un volume publié en 1864 sous le titre :

— *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie.* Braunschweig, 1864.

THOMSON (William). — *An Account of Carnot's Theory of the Motive Power of Heat.* (*Trans. Roy. Soc. Edin.*, vol. XVI, 1849).

— *On the Dynamical Theory of Heat* (*Trans. Roy. Soc. Edin.*, vol. XX, 1851; *Journ. de Liouville*, t. XVII, 1852).

THOMSON and JOULE. — *On the Thermal Effects of Fluids in motion* (*Phil. Trans.*, 1853).

— Part III. *On the Changes of Temperature experienced by Bodies moving through Air* (*Phil. Trans.*, 1860).

— Part IV. (*Phil. Trans.*, vol. 152, 1853).

RANKINE (William John Macquorn). — *On the Mechanical Action of Heat* (*Trans. Roy. Soc. Edin.*, vol. XX, 1851).

— *On the Geometrical Representation of the Expansive Action of Heat and the Theory of Thermodynamic Engines* (*Trans. Roy. Soc. Edin.*, 1854).

— *Outlines of the Science of Energetics.* Edinburgh, 1855.

— *A Manual of the Steam Engine.* London 1861.

TURAZZA (Domenico). — *Teoria dinamica del Calorico.* (*Mem. dell'Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti.*, vol. VIII., 1859).

ZEUNER (Gustave). — *Grundzüge der Mechanischen Wärmetheorie.* Freiberg, 1860 (Traduit dans l'ouvrage ci-dessous).

HIRN (Gustave-Adolphe). — *Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur*. Paris 1862. — 2e edition, 1865.

VERDET. — *Exposé de la Théorie mécanique de la chaleur, présenté à la Société chimique de Paris le 7 et le 21 février* 1862.

TYNDALL (John). — *Heat considered as a Mode of Motion*. London 1863.

COMBES (Charles). — *Exposé des principes de la théorie mécanique de la chaleur et de ses applications principales* (*Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale*. Paris, janvier 1863 — août 1864). Cet ouvrage n'est pas encore terminé.

TABLE DES MATIÈRES



